



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Aprovechamiento de residuos industriales para la obtención de clínker**

**Maryeni Karina Enríquez Enríquez**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ingeniería  
Departamento de Ingeniería Química  
Bogotá, Colombia  
2019



# **Aprovechamiento de residuos industriales para la obtención de clíner**

**Maryeni Karina Enríquez Enríquez**

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Ingeniería Ambiental**

Director:

Ph.D. Jorge Iván Tobón

Codirector:

Ph.D. José Herney Ramírez Franco

Línea de Investigación:

Materiales para Construcción y Desarrollo Sostenible

Grupos de Investigación:

Grupo de investigación del Cemento y Materiales de Construcción

Grupo de investigación en Materiales, Catálisis y Medio Ambiente

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Química

Bogotá, Colombia

2019



*(Dedicatoria)*

*A mi padre Alfonso quien me enseñó a trabajar duro por las cosas que se desean y a mi madre Lidia por su amor infinito.*

*El mundo que hemos creado es un proceso de nuestro pensamiento. No se puede cambiar sin cambiar nuestra forma de pensar.*

*Albert Einstein*



## **Agradecimientos**

Quiero agradecer, a mi director Dr. Jorge Iván Tobón, por su empeño y quien me brindó sus conocimientos y el apoyo necesario para desarrollar esta investigación.

A mi codirector Dr. José Herney Ramírez, por su gran ayuda e incondicional colaboración.

A los directores y técnicos de los laboratorios de Ingeniería ambiental, Termodinámica, Electroquímica y Catálisis, especialmente Ricardo Cortes, por su grandioso apoyo y buena voluntad.

Al profesor Gustavo Sarmiento, por su gentileza y autorizar el acceso al laboratorio de petrografía.

Al profesor Thomas Cramer, por facilitarme el equipo y los materiales para elaborar secciones pulidas.

A Don Armando Sánchez, por su asesoría y consejos.

A Hans Pelkowski, por su cordialidad y permitirme trabajar en su laboratorio.

Al profesor Juan Carlos Molano, por su colaboración y acceso al laboratorio de microscopía de luz reflejada.

A Enrique Sanabria, por su apoyo y colaboración desinteresada.

A la empresa Argos de Colombia por suministrar el residuo CKD.

A la Vicedecanatura de Investigación y Extensión de la Facultad de Ingeniería y a la Dirección de Investigación de la Sede Bogotá, por los recursos aprobados a través de la convocatoria de investigación y el apoyo de movilidad.





## Resumen

En este trabajo se estudió la incorporación de residuos industriales, como sustitutos de las materias primas para obtener clínker. Para ello se seleccionaron tres residuos: (i) lodo paplero, generado en la industria papelera; (ii) polvo de horno de cemento, formado por la reacción incompleta de la caliza y el polvo arrastrado durante la evacuación de los gases de combustión; y (iii) ceniza de cascarilla de arroz, resultante de la quema de cascarilla para aprovechar su poder energético.

Inicialmente se caracterizaron los residuos química, física y mineralógicamente y luego se prepararon distintas formulaciones de mezclas usando los módulos empíricos LSF (Factor de saturación de cal), MS (Módulo de sílice) y MA (módulo de alúmina) para producir clínker a temperaturas de 1300 °C, 1350 °C y 1400 °C y un tiempo de residencia en el horno de 45 minutos. El clínker obtenido se caracterizó químicamente mediante fluorescencia de rayos-X para conocer los cambios en la composición química durante el proceso de clinkerización y por el método de etilenglicol para calcular su contenido de cal libre como un parámetro para definir la calidad del clínker obtenido. Se caracterizó mineralógicamente usando las técnicas de microscopía óptica y difracción de rayos-X para identificar las fases formadas durante el proceso de clinkerización y sus características mineralógicas.

Se encontró que al mezclar 20-25% en peso de lodo paplero, 64-69% en peso de polvo de horno de cemento y 9-11% en peso de ceniza de cascarilla de arroz, es posible obtener clínker belítico con contenidos de cal libre inferiores al 0,5%, a temperaturas de clinkerización entre 1350 °C y 1400 °C sin el uso de materias primas de origen natural.

**Palabras clave:** cal libre, ceniza de cascarilla de arroz, clínker belítico, lodo paplero, polvo de horno de cemento.

## Abstract

In this thesis the incorporation of industrial waste as a substitute for the raw materials to obtain clinker was studied. Three wastes were selected: (i) paper sludge, generated in the paper industry; (ii) cement kiln dust, formed by the incomplete reaction of limestone and dust entrained by combustion gases; and (iii) rice husk ash, resulting from rice husk that is burned to make use of its energetic power.

Initially, a chemical, physical and mineralogical characterization was carried out for each residue. Then, various formulations were prepared using the empiric models LSF (Lime saturation factor), MS (silica modulus) and MA (alumina modulus) for producing clinker at clinkering temperatures of 1300 ° C, 1350 ° C and 1400 ° C and an oven residence time of 45 minutes. The obtained clinker was chemically characterized by X-ray fluorescence to observe composition changes during clinkering process and by the ethylene glycol method to calculate its free lime content as a parameter to evaluate the quality of the clinker. Obtained clinker was also mineralogically characterized by optical microscopy and X-ray diffraction to identify the phases that were formed during clinkering process.

It was found that by mixing 20-25 weight percent of paper sludge, 64-69 weight percent of cement kiln dust and 9-11 weight percent of rice husk ash it is possible to obtain belite clinker with a free lime content less than 0.5%, at clinkerization temperatures between 1350 ° C and 1400 ° C without using raw material of natural origin.

**Keywords:** belite clinker, cement kiln dust, free lime, paper sludge, rice husk ash.

# Contenido

	Pág.
Resumen .....	IX
Abstract.....	X
Lista de figuras.....	XIII
Lista de tablas .....	XV
Lista de Símbolos y abreviaturas.....	XVI
Introducción .....	1
<b>1. Procesos industriales .....</b>	<b>5</b>
1.1 Producción de papel .....	5
1.2 Producción de arroz.....	7
1.3 Producción de cemento .....	9
1.3.1 Obtención de clínker .....	9
<b>2. Materiales y metodología.....</b>	<b>17</b>
2.1 Materiales .....	18
2.1.1 Lodo paplero .....	19
2.1.2 Ceniza de cascarilla de arroz .....	19
2.1.3 Polvo de horno de cemento ( <i>Cement Kiln Dust</i> ).....	20
2.2 Equipos y procedimientos experimentales .....	20
2.2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	20
2.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	21
2.2.3 Distribución de tamaño de partícula .....	22
2.2.4 Fluorescencia de rayos X (FRX) .....	22
2.2.5 Difracción de Rayos X (DRX).....	23
2.2.6 Hornos .....	24
2.2.7 Medición de cal libre .....	25
2.2.8 Microscopia óptica .....	26
2.3 Diseño de experimentos .....	28
2.4 Producción de clínker .....	30
2.4.1 Formulación de la harina.....	30
2.4.2 Preparación de la muestra a clinkerizar .....	31
2.4.3 Clinkerización.....	32
2.4.4 Enfriamiento.....	33
<b>3. Resultados.....</b>	<b>35</b>

3.1	Caracterización de los residuos.....	35
3.1.1	Contenido de humedad.....	35
3.1.2	Pérdida por ignición .....	35
3.1.3	Fluorescencia de rayos X (FRX) .....	36
3.1.4	Difracción de rayos X (DRX) .....	37
3.1.5	Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .....	39
3.1.6	Distribución de tamaño de partícula.....	41
3.2	Caracterización de las formulaciones .....	42
3.2.1	Fluorescencia de rayos X (FRX) .....	42
3.2.2	Difracción de Rayos X (DRX).....	43
3.3	Preparación de clínker.....	44
3.4	Caracterización del clínker producido.....	45
3.4.1	Medición de cal libre .....	45
3.4.2	Fluorescencia de rayos X .....	47
3.4.3	Difracción de rayos X (DRX) .....	48
3.4.4	Microscopia óptica .....	52
3.5	Modelo estadístico .....	58
<b>4.</b>	<b>Análisis y discusión.....</b>	<b>61</b>
4.1	Distribución del tamaño de partícula de los residuos.....	61
4.2	Caracterización química y mineralógica de los residuos.....	61
4.3	Formulación de la harina .....	62
4.4	Temperatura de clinkerización.....	62
4.5	Formación de las fases minerales del clínker .....	63
<b>5.</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones .....</b>	<b>67</b>
5.1	Conclusiones.....	67
5.2	Recomendaciones.....	68
<b>6.</b>	<b>Bibliografía .....</b>	<b>69</b>

# Lista de figuras

	Pág.
<b>Figura 1-1:</b> Proceso de producción de pulpa y papel.....	6
<b>Figura 1-2:</b> Formación de fases del clínker.....	13
<b>Figura 2-1:</b> Desarrollo experimental.....	17
<b>Figura 2-2:</b> Ubicación de plantas papeleras, cementeras y productores de arroz en Colombia.....	18
<b>Figura 2-3:</b> Lodo papelero de partida.....	19
<b>Figura 2-4:</b> Ceniza de cascarilla de arroz – CCA.....	19
<b>Figura 2-5:</b> Polvo de horno de cemento ( <i>Cement Kiln Dust</i> ) – CKD.....	20
<b>Figura 2-6:</b> Equipo TGA empleado y visualización de la muestra al finalizar el análisis.....	21
<b>Figura 2-7:</b> Equipo DSC empleado en el análisis.....	21
<b>Figura 2-8:</b> Montaje para análisis de distribución de tamaño de partícula.....	22
<b>Figura 2-9:</b> Equipo empleado, Philips MagixPro.....	23
<b>Figura 2-10:</b> Equipo empleado en análisis de difracción de rayos X.....	23
<b>Figura 2-11:</b> Horno empleado y vista de la muestra calcinada: a) lodo calcinado a 400°C y b) lodo calcinado a 750°C.....	24
<b>Figura 2-12:</b> Horno empleado en la clinkerización.....	24
<b>Figura 2-13:</b> Medición de CaO libre por método de etilenglicol.....	25
<b>Figura 2-14:</b> Adecuación de clínker para análisis microscópico: a) material inicial y b) material retenido en malla 4,00 mm.....	26
<b>Figura 2-15:</b> Secado y almacenamiento de probetas.....	26
<b>Figura 2-16:</b> Equipos utilizados para el corte y pulido de las probetas.....	27
<b>Figura 2-17:</b> Preparación de probetas para análisis microscópico. Diámetro: 5 cm.....	27
<b>Figura 2-18:</b> Microscopio OLYMPUS, modelo BX41.....	28
<b>Figura 2-19:</b> Esferas de harina para clinkerizar.....	31
<b>Figura 2-20:</b> Curva de calentamiento durante la clinkerización.....	32
<b>Figura 2-21:</b> Visualización de la salida del material a la temperatura de clinkerización.....	33
<b>Figura 2-22:</b> Montaje utilizado en el enfriamiento del clínker.....	33
<b>Figura 3-1:</b> Difractograma de lodo papelero.....	38
<b>Figura 3-2:</b> Difractograma de ceniza de cascarilla de arroz (CCA).....	38
<b>Figura 3-3:</b> Difractograma de CKD.....	39
<b>Figura 3-4:</b> Resultado del análisis TGA de lodo papelero.....	40
<b>Figura 3-5:</b> Resultado de análisis TGA para el material CKD.....	40
<b>Figura 3-6:</b> Curva de distribución de tamaño de partícula de los residuos.....	41
<b>Figura 3-7:</b> Difractograma de la harina.....	43
<b>Figura 3-8:</b> Material obtenido – Formulación F1.....	44
<b>Figura 3-9:</b> Material obtenido – Formulación F2.....	44
<b>Figura 3-10:</b> Material obtenido – Formulación F3.....	44
<b>Figura 3-11:</b> CaO libre en el clínker obtenido.....	46
<b>Figura 3-12:</b> Difractograma de clínker - Temperatura de clinkerización 1350 °C.....	49
<b>Figura 3-13:</b> Difractograma de clínker - Temperatura de clinkerización 1400 °C.....	50

<b>Figura 3-14:</b> Contenido de las fases del clínker a diferentes temperaturas y formulaciones.....	51
<b>Figura 3-15:</b> Microscopía óptica muestra E2 .....	53
<b>Figura 3-16:</b> Microscopía óptica muestra E4. ....	54
<b>Figura 3-17:</b> Microscopía óptica muestra E6. ....	54
<b>Figura 3-18:</b> Microscopía óptica muestra E7. ....	55
<b>Figura 3-19:</b> Microscopía óptica muestra E8. ....	56
<b>Figura 3-20:</b> Microscopía óptica muestra E12. ....	57
<b>Figura 3-21:</b> Superficie de respuesta de Cal libre en el clínker.....	59
<b>Figura 3-22:</b> Identificación del óptimo.....	59

## Lista de tablas

	Pág.
<b>Tabla 1-1:</b> Participación en las ventas de los productos de papel tisú.....	5
<b>Tabla 1-2:</b> Estudios de aprovechamiento de residuos de la industria papelera. ....	7
<b>Tabla 1-3:</b> Producción de arroz paddy seco en Colombia por zonas.....	8
<b>Tabla 1-4:</b> Características del cemento durante la hidratación.....	14
<b>Tabla 2-1:</b> Matriz de ensayos de acuerdo con el diseño <i>Central Composite Design</i> . ....	29
<b>Tabla 2-2:</b> Niveles de parámetros relacionados con la formulación.....	30
<b>Tabla 2-3:</b> Composición de óxidos para cada formulación. ....	30
<b>Tabla 2-4:</b> Relaciones de mezcla de acuerdo con la formulación requerida. ....	31
<b>Tabla 3-1:</b> Contenido de humedad y pérdidas por ignición de los residuos. ....	35
<b>Tabla 3-2:</b> Composición química de lodo papelerero (LP), lodo papelerero calcinado a 750 °C (CLP), polvo de horno de cemento (CKD) y ceniza de cascarilla de arroz (CCA). ....	36
<b>Tabla 3-3:</b> Distribución granulométrica de los residuos. ....	41
<b>Tabla 3-4:</b> Distribución granulométrica de las formulaciones. ....	42
<b>Tabla 3-5:</b> Composición química de las formulaciones preparadas.....	42
<b>Tabla 3-6:</b> CaO libre en el clínker obtenido. ....	46
<b>Tabla 3-7:</b> Análisis químico del clínker preparado.....	47
<b>Tabla 3-8:</b> Principales reflexiones de los patrones seleccionados en difractogramas.....	48
<b>Tabla 3-9:</b> Análisis mineralógico del clínker (% peso) a través de Rietveld. ....	51
<b>Tabla 3-10:</b> Tamaño de Alita y Belita .....	52
<b>Tabla 3-11:</b> Análisis de varianza. ....	58

## Lista de Símbolos y abreviaturas

### Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$\Theta$	Theta	Radianes	
$\beta$	Forma		
$\alpha$	Forma		
$\alpha'$	Forma		

### Abreviaturas

Abreviatura	Término
C <sub>3</sub> A	Silicato tricálcico – Alita
C <sub>2</sub> S	Silicato dicálcico – Belita
C <sub>3</sub> A	Aluminato tricálcico – Celita
C <sub>4</sub> AF	Ferroaluminato tetracálcico
CaO <sub>L</sub>	Cal libre
CCA	Ceniza de cascarilla de arroz
CLP	Lodo papelero calcinado
CKD	<i>Cement Kiln Dust (Polvo de horno de cemento)</i>
DRX	Difracción de rayos X
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
DTP	Distribución de tamaño de partícula
E	Ensayo
F1	Formulación 1
F2	Formulación 2
F3	Formulación 3
FRX	Fluorescencia de rayos X
GEI	Gases de efecto invernadero
HCl	Ácido clorhídrico
LFS	Límite de saturación de cal
LOI	Loss on Ignition (Pérdida por Ignición)
LP	Lodo papelero
MA	Módulo de aluminio



**Abreviatura    Término**

---

MS	Módulo de silicio
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrógeno
OPC	Ordinary Portland Cement (Cemento Pórtland Ordinario)
SO <sub>x</sub>	Óxidos de azufre
TGA	Análisis Termogravimétrico
TM	Tonelada Métrica



# Introducción

Los residuos sólidos pueden provenir de actividades domésticas e industriales. Las actividades industriales contribuyen significativamente con la generación de estos residuos, ya que por falta de planeación, desconocimiento de procesos de aprovechamiento y falta de estudios técnicos, los residuos generados no son aprovechados.

En Colombia se producen aproximadamente 30.000 toneladas de residuos sólidos al día, de este total el 67% es dispuesto en rellenos sanitarios; el 19% en botaderos a cielo abierto, el 13% en celdas transitorias y de contingencia; y tan solo el 1% de los residuos se destinan a plantas de aprovechamiento [1].

Debido al crecimiento acelerado en la construcción de vivienda e infraestructura, el sector cementero aporta significativamente a la generación de residuos. En el proceso de producción, principalmente se genera un residuo sólido conocido como polvo de horno de cemento (*Cement Kiln Dust - CKD*), se estima que la cantidad de CKD generada corresponde al 3-4% del cemento total producido, que para el año 2016 alcanzó una producción mundial de 4,13 miles de millones de toneladas producidas [2],[3].

Investigaciones recientes reportan el uso de CKD como adición mineral al cemento, encontrando resultados satisfactorios, incluso en reemplazos del 20% de cemento [4], [5], [6], [7]. Siendo estas prácticas beneficiosas por el valor agregado dado al residuo. Del mismo modo, se encuentran investigaciones en las que se utiliza otro tipo de residuos como agregados para cemento. Por ejemplo, se adicionan cenizas volantes [8], [9], puzolanas artificiales [10], metacaolín [11], ceniza de cascarilla de arroz [12], [13], entre otros residuos [14], [15]. En este orden, se resalta el uso de la ceniza de cascarilla de arroz

por su alto contenido de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) lo que proporciona resultados satisfactorios en relación con las características mecánicas del material resultante [16].

De igual forma, se encuentran otro tipo de investigaciones relacionadas con el uso de residuos en la fabricación de materiales de construcción. Estudios como el de Quiroz [17] y Quinchía [18] muestran la factibilidad del uso de lodo papelerero en la fabricación de materiales de construcción tales como bloques y paneles prefabricados. Asimismo, el trabajo de Vieira [19] indica que puede usarse lodo papelerero en la fabricación de ladrillos de construcción, donde se añade hasta un 10% en peso. Este trabajo concluye que la adición de lodo papelerero contribuye a la reducción del 3% en el consumo del combustible usado durante la fase de cocción de los ladrillos.

Por su parte, Buruberri [20] revela resultados satisfactorios respecto al uso de lodo papelerero tipo kraft como material principal en la producción de clínker. En su estudio propone diferentes formulaciones donde varía los porcentajes de lodo papelerero, lodo de cal y cenizas volantes. Concluye que a partir del uso de estos residuos es posible obtener clínker de cemento portland y clínker belítico con buena resistencia mecánica y durabilidad.

Se debe tener en cuenta que en la producción de clínker para cemento portland se requiere de la extracción de grandes cantidades de materias primas (caliza y arcilla). Se estima que son necesarias 1,7 toneladas de materias primas para producir 1 tonelada de clínker [21] y durante el proceso de fabricación, por cada tonelada de cemento portland producido, se libera hasta 0,97 toneladas de  $\text{CO}_2$ ; por lo tanto, se estima que la industria del cemento es responsable de entre 5 y 7% de la emisión mundial del  $\text{CO}_2$  antrópico [22], [23].

El impacto ambiental asociado con la extracción del material, sumado al elevado consumo energético relacionado principalmente con la descarbonatación de la caliza, hace que las investigaciones en este sector se orienten hacia el diseño y fabricación de cementos alternativos que requieran de menor energía para su producción, reemplazando combustibles y materias primas convencionales, con lo que se busca reducir las emisiones de  $\text{CO}_2$  [22].

En este sentido, se ha investigado sobre la posibilidad de producir de cemento con menores demandas de carbonado de calcio, para lo cual se manejan bajos factores de

saturación de cal (LFS), lo que está asociado a mayores contenidos de la fase belita. Se estima que la producción de este tipo de cemento belítico requiere de 15% al 20% menos de energía en comparación con la producción de cemento alítico. Lo que resulta beneficioso debido al menor consumo energético y la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> [24], [25].

En general, el enfoque convencional orientado a la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> generadas en la producción de cemento, consiste en aplicar metodologías de co-procesamiento donde se utilizan residuos como combustibles alternativos [26], [27]. En este mismo sentido, se implementan metodologías mediante las cuales se realiza reemplazo parcial de las materias primas requeridas en la fabricación de cemento, bajo este aspecto se encuentran diversas investigaciones [21], [28]–[30] en las que se incorporan residuos provenientes de la industria termoeléctrica, siderurgia, papelera, cerámica, etc., y se encuentra que el porcentaje de reemplazo de las materias primas está condicionado con base en la calidad de los residuos incorporados [23].

De acuerdo con lo anterior, en la presente investigación resulta de interés evaluar la sustitución total de las materias primas requeridas en la obtención de clínker mediante el uso de tres tipos de residuos industriales: CKD, lodo paplero y ceniza de cascarilla de arroz, con lo que se busca reducir la extracción de recursos primarios y al mismo tiempo aprovechar este tipo de residuos que actualmente no son ampliamente aprovechados.

En este sentido, el objetivo general de esta investigación es evaluar la incorporación de residuos industriales como sustitutos de materias primas en la obtención de clínker. En consecuencia, se han establecido los siguientes objetivos específicos:

- Evaluar el potencial de residuos industriales para usarlos como materia prima en la fabricación de clínker.
- Determinar experimentalmente la influencia de las variables temperatura y relaciones de mezcla de los residuos en la obtención de clínker.
- Determinar la calidad del clínker obtenido a diferentes temperaturas y relaciones de mezcla de los residuos industriales.

El alcance del proyecto incluyó la caracterización de CKD, lodo papelerero y ceniza de cascarilla de arroz, mediante ensayos de fluorescencia y difracción de rayos X, análisis termogravimétrico y distribución de tamaño de partícula. Posteriormente se realizó un acondicionamiento de los residuos por medio de secado y reducción de tamaño. Seguido de la preparación de tres formulaciones con relaciones de mezcla entre los rangos 64-69% en peso de CKD, 20-25% en peso de lodo papelerero, y 9-11% en peso de ceniza de cascarilla de arroz buscando satisfacer los principales módulos empleados en el diseño de mezclas para la producción de clínker. Estas formulaciones se usaron para producir clínker a temperaturas de 1300 °C, 1350 °C y 1400 °C y un tiempo de residencia en el horno de 45 minutos.

Finalmente, el clínker obtenido se caracterizó por medio de fluorescencia de rayos X para determinar la composición química, difracción de rayos X para conocer el porcentaje en peso de las fases cristalinas, análisis microscópico con el fin de corroborar la presencia de las fases y determinar su tamaño y relaciones texturales. La calidad del clínker en términos del contenido de cal libre se cuantificó por medio del método de etilenglicol. El análisis de los resultados permitió determinar la influencia de la temperatura y las proporciones de mezcla sobre las características del clínker obtenido.

Los resultados parciales de esta tesis se han presentado en los siguientes eventos:

1. 18° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM – CONAMET 2018. San Carlos de Bariloche, Argentina. 1 – 5 octubre de 2018. *Aprovechamiento de residuos industriales para la obtención de clínker*. Autores: Maryeni K. Enríquez, Jorge I. Tobón y José H. Ramírez.
2. Encuentro de Investigadores 2017. Bogotá, 17 y 18 de octubre de 2017. *Aprovechamiento de lodo papelerero para la obtención de productos de valor agregado*. Autores: Maryeni K. Enríquez, Jorge I. Tobón y José H. Ramírez.

# 1. Procesos industriales

## 1.1 Producción de papel

El proceso productivo en esta industria se divide en dos etapas: producción de pulpa y elaboración de productos derivados de la pulpa de papel como papel y cartón. En Colombia, las principales empresas productoras de papel; hacen papel suave o tisú, papel para empaques, de usos doméstico e industrial y papeles absorbentes. El mercado en el país, principalmente está representado por papel suave o tisú que corresponde al papel utilizado comúnmente para productos de higiene personal o del hogar [31]. En **Tabla 1-1** se muestra la participación de los principales productores de esta línea de producción.

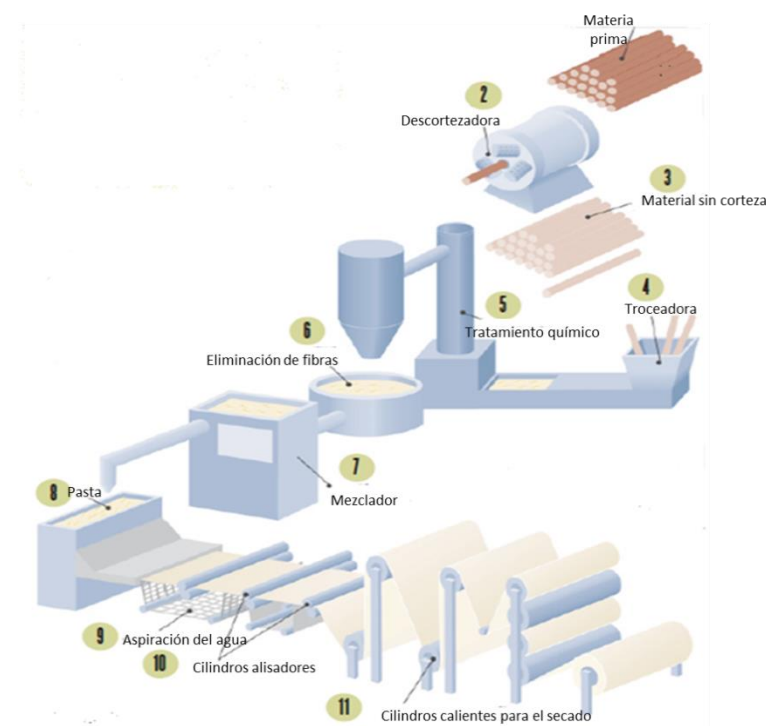
**Tabla 1-1:** Participación en las ventas de los productos de papel tisú [31].

Empresa	Papel higiénico (%)	Servilletas (%)	Toallas de cocina (%)	Pañuelos (%)
Familia	42,1	43,3	40,4	66,9
Kimberly	15,7	2,3	48,3	26,5
Papeles Nacionales	21,7	32,2	7,1	2,2
Cartones y Papeles de Risaralda	3,3	6,9	NA	NA
Drypers	5,4	4,1	4,2	3,5
Unibol	1,5	NA	NA	NA
Fadepal	1,4	NA	NA	NA
Otros	8,9	8,2	0,0	0,9

En el proceso de fabricación de pulpa y papel, en primera instancia es necesario extraer la lignina que está presente en el material vegetal. Para el caso de fabricación de papel tisú, en Colombia se utiliza materiales vegetales de fibras largas procedentes de pino radiata y fibras cortas procedente de eucalipto [32]. Para llevar a cabo la extracción existen varios métodos; por lo general, se realiza un tratamiento alcalino, siendo este efectivo para

materiales con contenido relativamente bajo de lignina, del orden de 10-18% [33]. En consecuencia, el proceso de extracción de lignina en la industria papelera, genera un licor residual que junto con las fibras cortas (rechazos) y cargas (o rellenos) forman un residuo denominado lodo paplero. De acuerdo con Guo et al [34], tan solo el 2% de este residuo se aprovecha; el porcentaje restante se solubiliza y forma parte de la carga contaminante. En la **Figura 1-1** se esquematiza el proceso de producción de pulpa y papel.

**Figura 1-1:** Proceso de producción de pulpa y papel [35]



En el país, la mayoría de las plantas de producción de papel importan la pulpa (celulosa). Con ello, los residuos generados en el proceso de producción se componen principalmente de fibras de papel y cargas minerales como carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), caolín, talco y óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), las cuales se agregan con el fin de mejorar las propiedades de textura, opacidad y blancura del papel [14], [32], [36]. Por otro lado, al adoptar prácticas de reciclaje de papel, con el fin de reemplazar porcentajes significativos de pulpa virgen, se ha logrado sustituir hasta el 74% de la pulpa [37], [38]. Sin embargo, la materia prima presenta una composición variable, lo que implica el incremento de las etapas en el proceso de producción. Así mismo, los residuos generados en el proceso son de composición variable; por tanto, es relevante evaluar alternativas de aprovechamiento de



los residuos generados en esta industria. En este orden, en la **Tabla 1-2** se resumen algunas alternativas de aprovechamiento, clasificadas de acuerdo con las características que puede presentar el residuo generado.

**Tabla 1-2:** Estudios de aprovechamiento de residuos de la industria papelera.

<b>Característica del residuo</b>	<b>Uso potencial</b>	<b>Estudio de referencia</b>
Principalmente celulosa	Recirculación de celulosa al proceso de producción de pulpa	Blanco [39]
Principalmente lignina	Aglomerante en la elaboración de láminas	Mansouri et al [40]
	Adsorción de metales pesados y colorantes	Guo et al [34], Nontipa et al [41], Hanchi et al [42], Ramírez et al [43].
	Aditivo antioxidante para protección de polietileno	Arias et al [44]
Material lignocelulósico	Fermentación lignocelulósica (obtención de bioetanol)	Barroso [33]
Contenido importante de óxidos de calcio y silicio.	Fabricación de materiales cementantes	Frías et al [14], Ahmadi et al [45], Wu et al [46], Martínez et al [47], Pasadin et al [48].

## 1.2 Producción de arroz

Según la información de la Organización de la Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), la producción mundial de arroz en 2017 fue 759,6 millones de toneladas [49]. Tanto la producción mundial, así como la producción en Colombia está principalmente representada por el arroz paddy; siendo el departamento del Tolima la zona con mayor producción tecnificada [50].

En la agroindustria del arroz se realizan procesos de secado y molienda, con lo que se transforma el arroz paddy (o cáscara) en arroz blanco listo para el consumo. El impacto ambiental del proceso productivo se relaciona con la emisión de material particulado, altos niveles de ruido, alto consumo energético y generación de grandes cantidades de residuos sólidos; principalmente generación de cascarilla de arroz que corresponde al 20% del total producido [51].

En consecuencia, según las estadísticas de producción presentadas en la **Tabla 1-3** en el año 2018 se generó aproximadamente 500 mil toneladas de cascarilla de arroz. En este sentido, algunos autores [52]–[54] plantean alternativas de aprovechamiento de la cascarilla; siendo el aprovechamiento energético la alternativa comúnmente aplicada.

**Tabla 1-3:** Producción de arroz paddy seco en Colombia por zonas (Toneladas) [55].

Año	Zona Centro	Zona Llanos	Zona Bajo Cauca	Zona Costa Norte	Zona Santanderes	Total Nacional
2010	754.650	793.689	172.562	85.731	117.115	1.923.747
2011	879.066	719.964	149.311	92.468	100.574	1.941.383
2012	815.007	702.478	158.190	81.037	92.495	1.849.207
2013	776.915	752.148	175.409	111.318	128.480	1.944.270
2014	759.504	619.366	127.579	89.441	147.602	1.743.492
2015	794.794	816.458	130.851	85.756	160.325	1.988.184
2016	859.736	1.156.460	222.495	111.687	175.801	2.526.179
2017	898.542	1.149.421	209.150	142.940	191.601	2.591.654
2018*	929.283	1.031.403	230.853	123.269	201.413	2.516.221

Fuente: Dane - Fedearroz. - \* Datos Preliminares

Una de las ventajas de la quema de cascarilla de arroz, bajo condiciones controladas, con fines energéticos, es que en comparación con el uso de combustibles tradicionales, se evitan las emisiones de  $\text{SO}_x$  y se disminuyen las emisiones de  $\text{NO}_x$ ; lo anterior, debido a que la cascarilla de arroz no contiene azufre y el contenido de nitrógeno es bajo. Sin embargo, con la quema de la cascarilla de arroz se genera 25% de ceniza fina que es arrastrada fuera de la cámara de combustión y principalmente se compone de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) [53], por lo que ampliamente se ha investigado su uso enfocado en sector de la construcción, especialmente como material cementante suplementario [16], [56], [57].

## 1.3 Producción de cemento

En Colombia se encuentran tres productores importantes de cemento, el primer productor es Grupo Argos, seguido de Cemex y luego Holcim. Argos cuenta con una capacidad instalada de 9,5 M TM para cemento y 3,8 M TM para concreto, que corresponde a 9 plantas de cemento y 59 plantas de concreto [58]. Cemex cuenta con 5 plantas de cemento y 69 plantas de concreto premezclado [59] y Holcim cuenta con 1 planta de cemento y 6 plantas de concreto.

Durante la producción de cemento se hace uso de materias primas no renovables y consumo de combustibles fósiles lo que está directamente relacionado con la generación de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). El 40% de estas emisiones corresponde a la quema de combustibles, el 10% se asocia con el uso de electricidad y transporte y el 50% restante de las emisiones generadas corresponde a la transformación de caliza a clínker [60]. Teniendo en cuenta que en la producción de clínker no se requiere de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) presente en la caliza, si no de óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ), al sustituir la caliza por  $\text{CaO}$  se reducirían significativamente las emisiones generadas en la producción de cemento [61].

### 1.3.1 Obtención de clínker

Debido a que la industria cementera depende principalmente del producto intermedio conocido como clínker, en la presente investigación es de interés la obtención de este material, el cual es una mezcla compleja formada a partir de la reacción de piedra caliza, arcilla y otros materiales a altas temperaturas. El clínker contiene químicamente óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ), óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y pequeñas cantidades de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y desde el punto de vista mineralógico principalmente fases como la alita (silicato tricálcico), la belita (silicato dicálcico), la celita (aluminato tricálcico), la felita (ferroaluminato tetracálcico) y la cal libre (óxido de calcio) [62]. Fases que se forman a altas temperaturas, por encima de 1350 °C para el caso de la alita, por lo cual los hornos industriales trabajan a temperaturas cercanas a los 1500 °C.

### 1.3.1.1 Materias primas

#### i. Caliza

Existen diferentes tipos de caliza y se catalogan de acuerdo con el contenido de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ). En Colombia se encuentran zonas de calizas con un contenido de  $\text{CaCO}_3$  entre 50 y 97%. El uso actual de estas calizas es principalmente agrícola y en la industria del cemento. En las zonas de Cundinamarca, Boyacá, Santander y Antioquia se encuentra calizas con contenidos de  $\text{CaCO}_3$  mayores al 80% siendo aptas para la producción de clínker [63]–[65].

#### i. Arcilla

La arcilla es la segunda materia prima más importante en la fabricación de clínker. Desde el punto de vista mineralógico se considera que la arcilla es una mezcla de minerales de grano fino, que consiste en filosilicatos hidratados. Comúnmente presenta una estructura cristalina en forma de láminas; puede presentar fases cristalinas no arcillosas como cuarzo, feldespato, carbonatos y óxidos de hierro y aluminio [66].

#### i. Componentes correctores

Las materias primas se dosifican de acuerdo con unas ecuaciones empíricas denominadas módulos. Los correctores se añaden en los casos en que las materias primas disponibles no contengan la cantidad suficiente de uno de los componentes necesarios; por ejemplo, si se carece del suficiente óxido de hierro, se utilizan como correctores minerales de hierro o cenizas de piritas, algunos otros materiales correctores ampliamente usados son arena síliceas, cenizas volantes del carbón, bauxita y diatomeas [67].

#### i. Material fundentes y mineralizadores

Se utiliza el mineral de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) como material fundente para provocar su fusión dentro del horno y promover la sinterización de los silicatos y aluminatos cálcicos a temperaturas más bajas, constituyendo una fuente de eficiencia térmica y un efecto catalítico para promover la reacción de sinterización de los demás minerales activos [62]. Algunos mineralizadores como la fluorita son usados para aumentar el contenido de la fase alita ( $\text{C}_3\text{S}$ ), sin embargo, el contenido de fluoruro en el clínker debe mantenerse por debajo del 0,5% de modo que no afecte sus propiedades hidráulicas [68].

### 1.3.1.2 Molienda de materias primas

En esta etapa se conjugan procesos de trituración y pulverización de las materias primas que conformarán el producto conocido como “harina”. El proceso consiste en realizar una mezcla consistente y uniforme en términos de composición química y finura, con el fin de asegurar que la reacción físico-química llevada a cabo en el proceso genere un producto uniforme [62].

### 1.3.1.3 Relaciones de mezcla de la harina

Para la adecuada formulación de la harina se requieren 4 rocas o minerales esenciales: caliza, arcilla, mineral de sílice y mineral de hierro. La pureza y la calidad de cada uno de ellos determinarán la proporción de cada mineral en la mezcla. Las calizas aprovechables en la industria cementera, contiene CaO en un rango superior a 50% en masa.[62].

Con el fin de lograr características específicas en la composición del clinker; por lo general, el clinker se compone de  $65 \pm 3\%$  CaO,  $21 \pm 2\%$  SiO<sub>2</sub>,  $5 \pm 1,15\%$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $3 \pm 1\%$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [69]. Para cumplir con ello, se han desarrollado relaciones entre las proporciones de los minerales conocidos como módulos, de manera que sea posible determinar la calidad de la harina antes de llevarla al horno de clinkerización. A continuación se definen algunos de estos módulos [70].

#### ▪ Factor de saturación de cal (LFS)

Expresa la relación que existe entre el porcentaje del óxido de calcio presente y los óxidos de silicio, hierro y aluminio con los cuales deberá combinarse. Teóricamente esta relación es igual a 1 cuando el calcio se combina totalmente con los demás óxidos; sin embargo, en la práctica esto no ocurre y habrá una cantidad de óxido de calcio que por condiciones del proceso permanece sin combinarse para formar productos resultantes de la clinkerización; a este óxido de calcio se le denomina óxido de calcio libre (CaO<sub>L</sub>). En las plantas industriales se trabaja con un LFS entre 0,98 y 1,04, esto con el fin de garantizar que existe la cantidad de CaO suficiente para formar los productos de la clinkerización, sin que el CaO quede en exceso en forma de CaO<sub>L</sub> [71].

Factor de saturación de cal (LSF)

$$LSF = \frac{100 * C - 0,7SO_3}{2,8 * S + 1,18 * A + 0,65 * F} \quad (1-1)$$

Donde, %CaO se abrevia con la letra C, %SiO<sub>2</sub> se abrevia con la letra S, %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se abrevia con la letra A, %Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se abrevia con la letra F y el SO<sub>3</sub> corresponde al porcentaje de trióxido de azufre.

#### ▪ Módulo de Sílice (MS)

Este módulo expresa la relación entre el porcentaje del de óxido de silicio y los óxidos de hierro y aluminio. El valor del MS debe encontrarse entre 2,2 y 2,6; un alto valor de MS provoca que la harina sea más difícil de quemar y por ende aumenta el consumo de combustible. Por el contrario, un módulo de sílice bajo hace que la harina se queme fácilmente, sin embargo, disminuye la resistencia mecánica del cemento y el fraguado es muy rápido [70].

$$MS = \frac{S}{A + F} \quad (1-2)$$

#### ▪ Módulo de Alúmina (MA)

Relaciona el porcentaje del óxido de aluminio y el porcentaje del óxido de hierro. El módulo de alúmina caracteriza la composición de la fase líquida; el valor del MA debe encontrarse entre 1,8 y 2,3. Un valor alto de MA con un contenido bajo de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hace que la viscosidad de la fase líquida sea mayor, por lo que disminuye la movilidad iónica, provocando que la harina sea difícil de quemar [72] y por ende se necesita de mayor temperatura para que las reacciones tengan lugar.

$$MA = \frac{A}{F} \quad (1-3)$$

### 1.3.1.4 Clinkerización en horno rotatorio

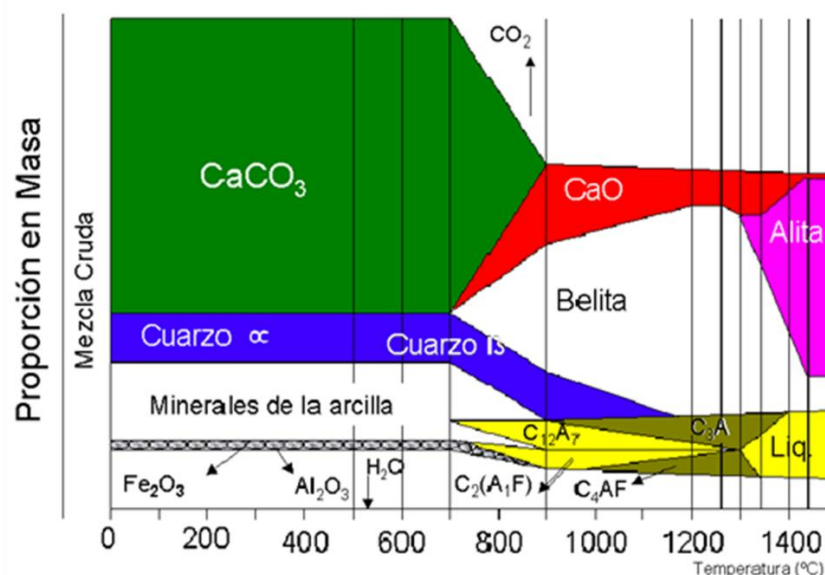
#### i. Fases del clínker

Cuando la harina se ha homogenizado física y químicamente, la mezcla ingresa al horno para realizar la calcinación y obtener el clínker. El clínker se conforma por cuatro fases

mayoritarias; la fase alita o silicato tricálcico ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{C}_3\text{S}$ ), es el componente mayoritario del cemento Portland, está presente entre el 50 y 70% en peso. Este compuesto tiene 7 polimorfos y en el clinker se encuentran principalmente los polimorfos monoclinico (M) y Triclínicos (T). La belita o silicato dicálcico ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ), constituye entre el 15 y 30% en peso del clinker. Este compuesto presenta 5 polimorfos  $\alpha$ ,  $\alpha'_H$ ,  $\alpha'_L$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . En los clínteres comerciales se encuentra principalmente la forma  $\beta$  [73]. La fase celita o aluminato tricálcico ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ) y la fase felita o ferroaluminato tetracálcico ( $\text{Ca}_2(\text{AlFe})_2\text{O}_5$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ ), constituyen la fase líquida, aunque no aportan gran resistencia son necesarios para que las reacciones se lleven a cabo a bajas temperaturas [70].

En el horno inicialmente se alcanza una temperatura de 850 °C a 950 °C donde se lleva a cabo la descarbonatación del  $\text{CaCO}_3$  y se forman óxidos reactivos. Al alcanzar una temperatura de 1250 °C se presenta la fase líquida formada por  $\text{C}_3\text{A}$  y  $\text{C}_4\text{AF}$ . La cantidad de fase líquida tiene efecto sobre la velocidad de formación de  $\text{C}_3\text{S}$ ; se encuentra una relación lineal entre la cantidad de líquido fundido y la velocidad de formación de  $\text{C}_3\text{S}$  [74]. El  $\text{C}_3\text{S}$  se forma alrededor de los 1450 °C junto con el  $\text{C}_2\text{S}$ ; siendo estas fases las que le proporcionan resistencia mecánica al cemento durante su hidratación. En la **Figura 1-2** se muestra la formación de las fases del clinker en función de la temperatura [75] y la **Tabla 1-4** se resumen algunas de las características que aportan las fases del clinker durante la hidratación del cemento.

**Figura 1-2:** Formación de fases del clinker [75].



**Tabla 1-4:** Características del cemento durante la hidratación [76].

Fase	Nomenclatura	Fraguado	Desarrollo de resistencia	Velocidad de hidratación	Calor de hidratación	Contribución a la resistencia mecánica	Estabilidad química
Alita	C <sub>3</sub> S	Rápido	Rápido	Alta	Alto	Alta	Buena
Belita	C <sub>2</sub> S	Lento	Lento	Lenta	Regular	Inicial baja Final alta	Muy buena
Celita	C <sub>3</sub> A	Muy rápido	Muy rápido	Muy alta	Muy alto	Baja	Mala
Felita	C <sub>4</sub> AF	Lento	Lento	Moderada	Bajo	Muy baja	Buena

En consecuencia, es necesario conocer el contenido de las fases que se obtendrán con ciertas relaciones de mezcla establecidas en la preparación de la harina; por lo que el método comúnmente usado para predecir la cuantificación de las fases minerales del clínker, es por medio de las ecuaciones propuestas por Bogué, conocidas como Cálculo Potencial de Bogué (ASTM C150-94). En estas ecuaciones se asumen materias primas con pureza y reacción del 100%, lo cual no se cumple en la mayoría de las cementeras, donde se tienen diferentes combinaciones de materias primas y procesos de clinkerización no totalmente controlados. Además el error se incrementa por la formación de compuestos menores y por la presencia de soluciones sólidas entre los componentes principales y menores [77]. A continuación se presentan las ecuaciones de Cálculo potencial de Bogué.

$$C_3S = 4,07xC - 7,60xS - 6,718xA - 1,43xF \quad (1-4)$$

$$C_2S = 2,867xS - 0,7544xC_3S \quad (1-5)$$

$$C_3A = 2,6504xA - 1,6920xF \quad (1-6)$$

$$C_4AF = 3,0432xF \quad (1-7)$$

Otro parámetro a tener en cuenta en el proceso de producción de clínker es el contenido de CaO libre (CaO<sub>L</sub>), el cual se refiere a la cantidad de CaO que no se ha combinado con los demás óxidos. Idealmente la cantidad de CaO<sub>L</sub> debería ser cercana a cero; sin embargo, para ello se necesitaría que el tiempo de residencia y la temperatura de



clinkerización fueran elevados, lo que implica incremento en el consumo energético. Por otra parte, debido a las propiedades expansivas del CaO y a la alta liberación de calor al hidratarse; la cantidad de CaO libre (%CaO<sub>L</sub>) se considera como un indicativo de que tan buena fue la quema en el horno y bajo estos términos se puede tomar como un indicador de la calidad del clínker [73].

#### **1.3.1.5 Enfriamiento**

Esta etapa llevada a cabo a la salida del horno, influye sobre su estructura y composición mineralógica; relacionándose sobre las propiedades finales del cemento. La velocidad de enfriamiento influye en la relación entre las fase cristalina y vítrea del clínker, si el enfriamiento es lento, casi todos los componentes cristalizan, mientras que si el enfriamiento es rápido, frena la formación de cristales y una parte del fundido se solidificará en estado vítreo [75].

#### **1.3.1.6 Variables del proceso**

En resumen, los factores fundamentales que inciden en la producción de clínker se relacionan con [70]:

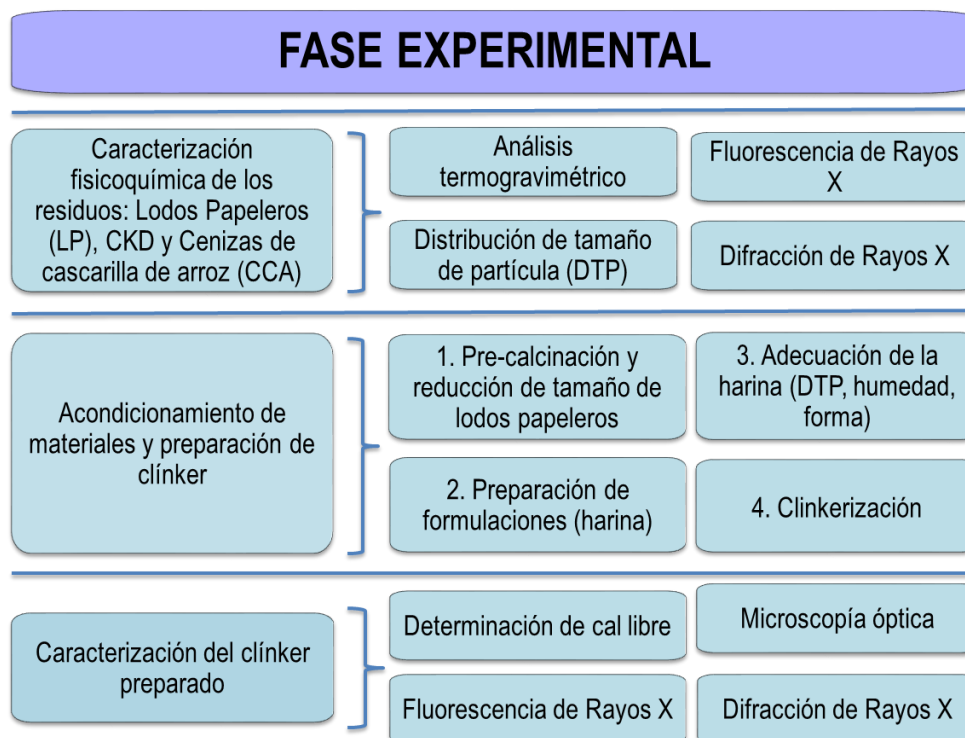
- i. Adecuada formulación de las materias primas.
- ii. Estado apropiado de los materiales en cuanto a finura y homogeneidad.
- iii. Temperatura y duración de quemado.
- iv. Condiciones de enfriamiento del clínker.



## 2. Materiales y metodología

Con el objetivo de determinar el potencial de los residuos como materia prima para producir clínker, se seleccionaron diversas técnicas, que permiten inferir sobre la composición de dichos residuos y su posible comportamiento durante la clinkerización. La fase experimental se dividió en tres etapas. De acuerdo con el esquema presentado en la **Figura 2-1**, las etapas incluyen caracterización de cada uno de los residuos, acondicionamiento de los mismos, preparación de clínker y caracterización del clínker obtenido.

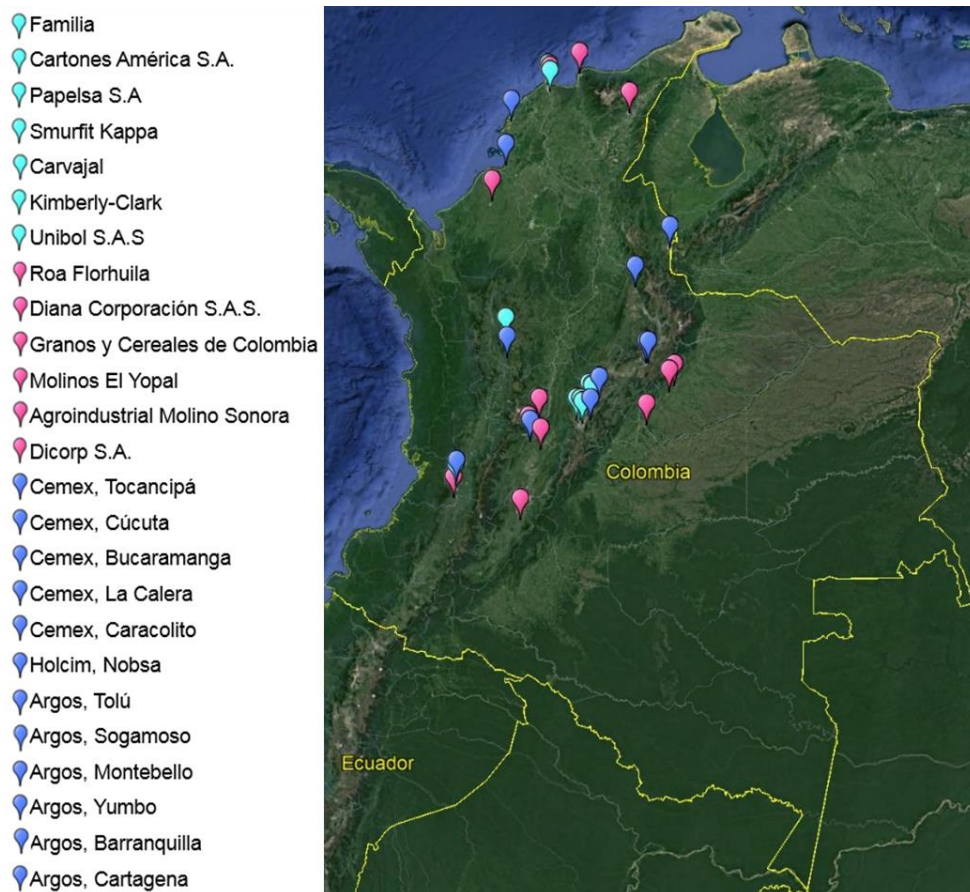
**Figura 2-1:** Desarrollo experimental.



## 2.1 Materiales

En la presente investigación se consideran tres residuos que podrían tener como uso potencial la fabricación de clínker de acuerdo con la composición química promedio reportadas para ellos en la literatura técnica. Estos residuos corresponden a lodo papelerero, ceniza de cascarilla de arroz y polvo de horno de cemento (*Cement Kiln Dust*) conocido como CKD por sus siglas en inglés. Se localizaron las fuentes de generación de estos residuos y se consideró la disponibilidad de los mismos. Para el caso del lodo papelerero, principalmente se investigó sobre la generación de lodo en plantas de fabricación de papel tipo tisú; lo anterior, por ser una línea de producción representativa en el mercado colombiano. Del mismo modo, se tuvo en cuenta la información de los principales productores de cemento y arroz en el país, donde se genera CKD y ceniza de cascarilla de arroz, respectivamente.

**Figura 2-2:** Ubicación de plantas papeleras, cementeras y productores de arroz en Colombia [32], [55], [58], [59], [78]–[81].



### 2.1.1 Lodo papelero

Este material fue suministrado por una planta de producción que principalmente fabrica papel higiénico, toallas de cocina, servilletas, pañuelos y demás productos de cuidado personal, siendo esta línea de producción representativa en el sector papelero del país. En **Figura 2-3** se muestra el lodo papelero (LP) recibido.

**Figura 2-3:** Lodo papelero de partida.



### 2.1.2 Ceniza de cascarilla de arroz

Este material fue suministrado por el Grupo de investigación en procesos químicos y bioquímicos de la Universidad Nacional – Sede Bogotá. La ceniza se generó como resultado de la quema de la cascarilla de arroz proveniente de una empresa del departamento del Tolima.

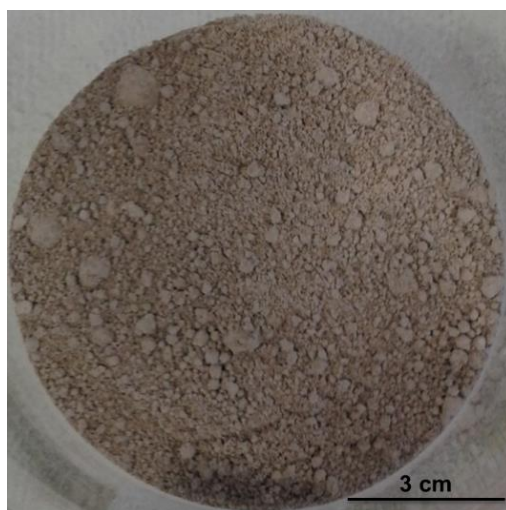
**Figura 2-4:** Ceniza de cascarilla de arroz – CCA.



### 2.1.3 Polvo de horno de cemento (*Cement Kiln Dust*)

Este material fue suministrado por Cementos ARGOS en la planta de Sogamoso. El CKD es un subproducto de la producción de cemento, corresponde al material fino transportado por el flujo de gas caliente dentro del horno durante la fabricación del clínker. En su composición se encuentran óxidos de calcio, silicio, hierro y aluminio, entre otros. En la **Figura 2-5** se aprecia la apariencia de este material.

**Figura 2-5:** Polvo de horno de cemento (*Cement Kiln Dust*) – CKD.



## 2.2 Equipos y procedimientos experimentales

### 2.2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Por medio de este método es posible analizar la transformación física y química de un material, siguiendo el cambio de la masa en función del tiempo o la temperatura; para ello la muestra se soporta en una balanza de alta precisión [82]. En este caso se utilizó el equipo TGA 1 START System Mettler Toledo **Figura 2-6**, este equipo opera en un rango de temperatura de 0 °C a 1000 °C, en el análisis se trabajó en el intervalo de temperatura de 25 a 1000 °C y se usó un crisol de alúmina sin tapa, de volumen 70 µL. En los ensayos la cantidad de las muestras empleadas correspondió a 11,2560 mg de lodo paplero y 18,2043 mg de CKD. Durante los ensayos se usó la mezcla de gases Aire - Nitrógeno (N<sub>2</sub>) para asegurar que se trabaja en una atmósfera inerte. El flujo de gases se estableció en 50,0 mL/min y se programó una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

**Figura 2-6:** Equipo TGA empleado y visualización de la muestra al finalizar el análisis.



### 2.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (*Differential Scanning Calorimetry* - DSC) es un método dinámico que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera un material cuando es enfriado o calentado a velocidad constante. A través del ensayo es posible estudiar la variación de la entalpía determinando la temperatura en la que ocurren cambios físicos o químicos [83]. En este caso se usó el equipo DSC 3<sup>+</sup> START System Mettler Toledo (**Figura 2-7**), este equipo opera en un rango de temperatura de -200 °C a 450 °C. Se realizó este análisis en un intervalo de temperatura de 25 °C a 450 °C, a una muestra de lodo paplero (10,8000 mg) con el fin de complementar la información resultante del análisis de TGA y de esta manera identificar picos endotérmicos y exotérmicos. Durante el análisis se estableció un flujo de N<sub>2</sub> de 50,0 mL/min y se programó una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

**Figura 2-7:** Equipo DSC empleado en el análisis [84].





### 2.2.3 Distribución de tamaño de partícula

Mediante el uso de tamices de la serie Tyler se realizó el análisis de distribución del tamaño de partícula de las muestras de lodo papelerero, CKD y ceniza de cascarilla de arroz. En la **Figura 2-8** se indica el montaje realizado y la información de los tamices utilizados.

**Figura 2-8:** Montaje para análisis de distribución de tamaño de partícula.



# Tamiz	Abertura del tamiz (μm)
30	600
50	300
100	150
170	90
200	75
325	45

### 2.2.4 Fluorescencia de rayos X (FRX)

Para la aplicación de esta técnica, se tomaron muestras en polvo y fueron secadas a 105 °C por un periodo de 12 horas, posteriormente mezcladas con cera espectrométrica de la casa Merck en relación Muestra: Cera de 10 a 1, homogenizadas por agitación, llevadas a una prensa hidráulica a 120 kN por minuto generando pastillas prensadas de 37 mm de diámetro que fueron medidas en la aplicación SEMIQ-2007.

El análisis semicuantitativo se realizó con el software SemiQ 5, haciendo 11 barridos, con el fin de detectar todos los elementos presentes en la muestra, excluyendo H, C, Li, Be, B, N, O y los elementos transuránicos. Para esto, se empleó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X MagixPro PW – 2440 Philips (**Figura 2-9**) equipado con un tubo de rodio con potencia máxima de 4 kW. La sensibilidad del equipo es de 100 ppm en la detección de elementos pesados metálicos.



**Figura 2-9:** Equipo empleado, Philips MagixPro [9].



### 2.2.5 Difracción de Rayos X (DRX)

La cristalinidad y composición mineralógica de los residuos se verificó por medio de la difracción de rayos X, con el escaneo de las muestras para ángulos desde  $5^\circ$  hasta  $90^\circ$   $2\theta$ . En este análisis, se usó el equipo PANalytical XPERT-PRO vs 1.9 con tubo de rayos X de cobre (**Figura 2-10**), que opera a voltaje de 45 kV y corriente de 40 mA. Para determinar el contenido de material amorfo, se realizó la cuantificación por el método de Rietveld, empleando un patrón interno al 25% de óxido de zinc (ZnO) de alta pureza. El patrón interno se seleccionó teniendo en cuenta que este material no tiene relación con la composición de los materiales analizados, además no presenta reactividad con dichos materiales, es altamente cristalino y presenta picos de alta intensidad [73].

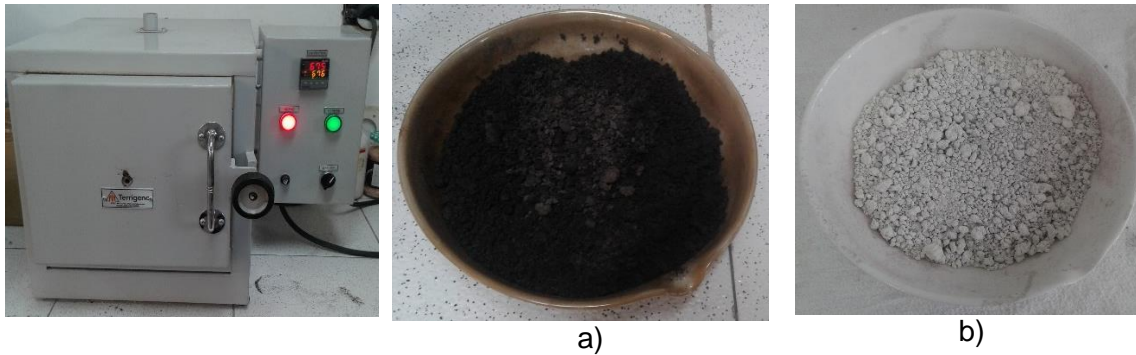
**Figura 2-10:** Equipo empleado en análisis de difracción de rayos X.



## 2.2.6 Hornos

Durante el proceso de molienda del lodo papelerero se evidenció dificultad en la reducción de tamaño de partícula debido a la presencia de celulosa en el material. Por esta razón y teniendo en cuenta que la cantidad de materia orgánica es considerable y que puede llegar a afectar el proceso durante la quema, se eligió realizar una pre calcinación del lodo a una temperatura de 400 °C y posterior calcinación a 750 °C.

**Figura 2-11:** Horno empleado y vista de la muestra calcinada: a) lodo calcinado a 400°C y b) lodo calcinado a 750°C.



Para la producción de clínker se usó un horno de Carbolite modelo BLF 17/3 que alcanza una temperatura máxima de 1700 °C y voltaje de 220 V.

**Figura 2-12:** Horno empleado en la clinkerización.



### 2.2.7 Medición de cal libre

El porcentaje  $\text{CaO}$  libre ( $\% \text{CaO}_L$ ) se estableció como variable de respuesta al grado de clinkerización. Para realizar la medición de  $\text{CaO}_L$  se aplicó el método de etilenglicol que consiste en la disolución de  $\text{CaO}_L$  en la mezcla etilenglicol:metanol (2:1) a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$  y agitación constante (**Figura 2-13 a**). Posteriormente se filtró la solución al vacío (**Figura 2-13 b**) y finalmente la solución filtrada se tituló con ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) de concentración 0,1 N, para lo cual se utilizó indicador rojo de metilo con el fin de observar el viraje (**Figura 2-13 c y d**) y cuantificar el volumen de  $\text{HCl}$  requerido en la titulación [68].

**Figura 2-13:** Medición de  $\text{CaO}$  libre por método de etilenglicol.



a)



b)



c)

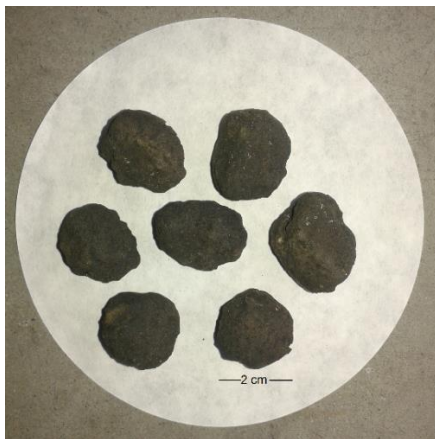


d)

### 2.2.8 Microscopia óptica

Con el fin de identificar las fases formadas, se elaboraron probetas para ser observadas al microscopio óptico convencional de luz polarizada y con el método de luz reflejada. Inicialmente se redujo el tamaño de las muestras del clínker obtenido y se tomó la fracción de clínker pasante malla 4,74 mm y retenido en malla 4,00 mm (**Figura 2-14**). Con este material y con la ayuda de un molde plástico, se elaboró una probeta en resina epóxica preparada en una proporción de 5 partes de resina por 1 parte de retardante. Para dar consistencia a la probeta, ésta se llevó al horno a una temperatura de 40 °C por 24 horas; posteriormente se transfirió a un desecador con silicagel activa y de esta manera, evitar que el clínker contenido en las probetas se hidrate (**Figura 2-15**).

**Figura 2-14:** Adecuación de clínker para análisis microscópico: a) material inicial y b) material retenido en malla 4,00 mm



a)



b)

**Figura 2-15:** Secado y almacenamiento de probetas.



a)



b)



Posteriormente se realizó una operación de corte sobre las probetas; lo anterior con el fin de tener una superficie plana y los granos expuestos; para ello se utilizó una cortadora disco diamantado Isomet (**Figura 2-16 a**) [75]. Las secciones cortadas se llevaron a desbaste y pulido. El pulido se realizó con una pulidora de la marca metasinx (**Figura 2-16 b**), preliminarmente se utilizó como abrasivo Carburo de Silicio de calibre 400, seguido de 600, 1000 y 1200, empleando como lubricante una mezcla 1:1 de etilenglicol y etanol; para el pulido final se usó como abrasivo Alúmina de 0,5 micras con el fin de eliminar las rayas de corte y obtener una probeta con una superficie especular.

**Figura 2-16:** Equipos utilizados para el corte y pulido de las probetas.



**Figura 2-17:** Preparación de probetas para análisis microscópico. Diámetro: 5 cm.



Las probetas pulidas se atacaron con Nital al 1% para teñir las diferentes fases presentes y facilitar su identificación y luego se observaron en el microscopio presentado en la **Figura 2-18**.

**Figura 2-18:** Microscopio OLYMPUS, modelo BX41.



## 2.3 Diseño de experimentos

Mediante el uso del programa *Design Expert* se trabajó con el diseño *Central Composite Design*, debido a que es un modelo que permite obtener resultados significativos con un menor número de ensayos y se ajusta de forma adecuada cuando se tienen dos factores [85]. En este caso se trabajó con los factores: Formulación y Temperatura; el factor formulación se relaciona con los porcentajes de  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  requeridos en la preparación de clínker. La notación para el factor Formulación es F1, F2 y F3 y se refiere a la variación en las relaciones de mezcla de los tres residuos: lodo paplero calcinado (CLP), polvo de horno de cemento (CKD) y ceniza de cascarilla de arroz.

Los valores seleccionados como puntos centrales corresponden a la temperatura de 1350 °C y formulación F2. Al trabajar con dos factores, el número de experimentos ( $N$ ) y las repeticiones del punto central ( $n_0$ ) se determina por medio de las siguientes ecuaciones:

$$N = 2^k + 2k + n_0 \quad (2-1)$$

$$n_0 = \lambda_4(\sqrt{F} + 2) - F - 2k \quad (2-2)$$

Donde,  $k$  es el número de factores,  $F$  es el número de puntos en la parte factorial y  $\lambda_4$  es una constante que en el caso donde se trabaja con dos factores,  $\lambda_4 = 0,7844$  [85]. El valor  $F$  corresponde a las coordenadas (F1, 1300 °C), (F1, 1400 °C), (F3, 1400 °C) y (F1, 1300 °C), por lo que  $F$  tiene un valor de 4. Ahora, reemplazando los valores en las ecuaciones (2-1) y (2-2) se encuentra que  $n_0 \approx 5$  y  $N = 13$ . Lo que quiere decir que se deben garantizar 5 réplicas del punto central (F2, 1350°C), con lo que se tendrá un total de 13 ensayos. La **Tabla 2-1** muestra la matriz de ensayos, los cuales se desarrollaron de forma aleatoria.

**Tabla 2-1:** Matriz de ensayos de acuerdo con el diseño *Central Composite Design*.

Std	Ensayo	Factor 1 A: Formulación (%)	Factor 2 B: Temperatura (°C)
1	1	F1	1300
3	2	F1	1400
13	3	F2	1350
5	4	F1	1350
11	5	F2	1350
8	6	F2	1400
6	7	F3	1350
4	8	F3	1400
7	9	F2	1300
2	10	F3	1300
12	11	F2	1350
9	12	F2	1350
10	13	F2	1350

La variable de respuesta se estableció como el porcentaje de CaO libre (%CaO<sub>L</sub>) presente en el clínker. Lo anterior, debido a que la medición de CaO<sub>L</sub> permite controlar el grado de sinterización y el grado de expansión/retracción del cemento como criterio de calidad.

## 2.4 Producción de clínker

### 2.4.1 Formulación de la harina

En cuanto a la adecuada preparación de la harina, se calcularon las relaciones de mezcla de los residuos por medio de la herramienta Solver y las ecuaciones de Factor de saturación de cal (1-1), Módulo de silicio (1-2) y el Módulo de aluminio (1-3). Lo anterior, teniendo en cuenta que el Factor de saturación de cal (LFS) debe estar en un rango entre 95 y 104, el Módulo de silicio (MS) en un rango entre 2,2 y 2,6 y el Módulo de aluminio (MA) debe corresponder a un valor entre 1,8 y 2,3. Tal como se muestra en la **Tabla 2-2**, en cada parámetro se trabajaron tres niveles y con ello se encontraron las variaciones en las formulaciones presentadas en la **Tabla 2-3**.

**Tabla 2-2:** Niveles de parámetros relacionados con la formulación.

Parámetro	Niveles		
	1	2	3
MS	2,20	2,10	2,00
MA	2,13	2,32	2,28
LSF	95	100	104

**Tabla 2-3:** Composición de óxidos para cada formulación.

Óxido (%)	F1	F2	F3
CaO	64.89	65.91	66.53
SiO <sub>2</sub>	20.92	20.02	19.29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.47	6.66	6.70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.04	2.87	2.94
SO <sub>3</sub>	0.91	0.86	0.87

Teniendo en cuenta la composición química de los residuos, se calcularon las relaciones de mezcla de lodo papeleró calcinado (CLP), polvo de horno de cemento (CKD) y ceniza de cascarilla de arroz para cada formulación.



**Tabla 2-4:** Relaciones de mezcla de acuerdo con la formulación requerida.

	F1 (%)	F2 (%)	F3 (%)
CLP	20,27	26,17	25,37
CKD	68,79	63,90	65,65
CCA	10,94	9,92	8,98

### 2.4.2 Preparación de la muestra a clinkerizar

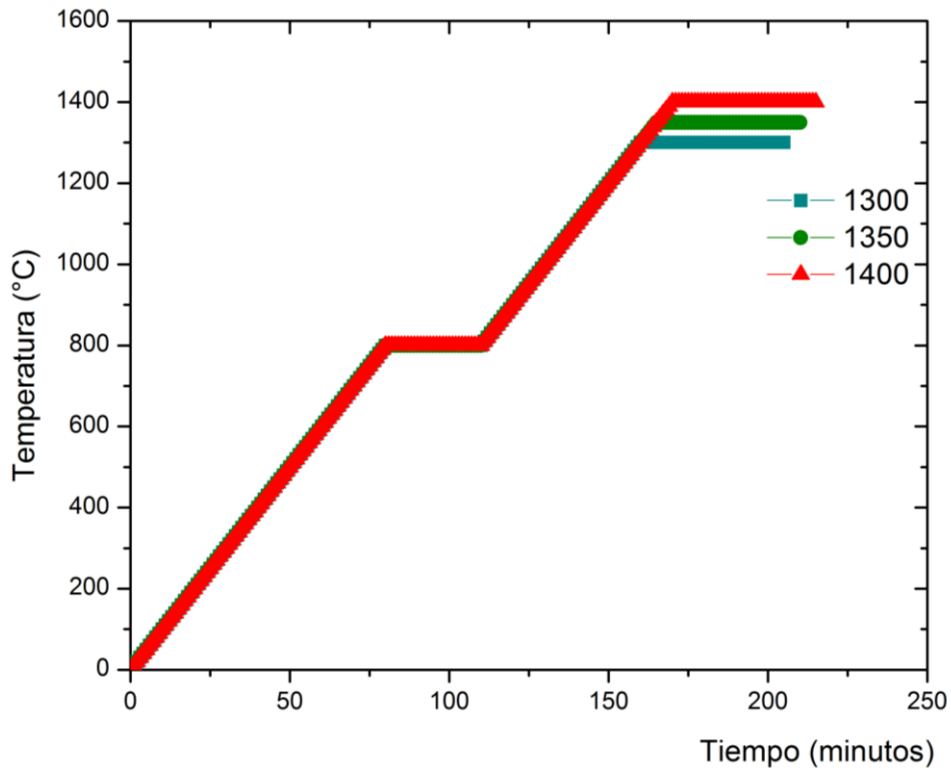
De acuerdo con las relaciones de mezcla presentadas en la **Tabla 2-4**, se mezcló ceniza de cascarilla de arroz, CKD previamente seco a temperatura de 105 °C y lodo paplero precalcinado. Luego, la mezcla se homogenizó manualmente, de tal forma que se proporcione el mayor contacto de las partículas y de esta manera garantizar un producto final de composición uniforme. Posteriormente se agregó agua desionizada para obtener un material con un contenido de humedad aproximado al 16% que ayude en el proceso de conformación de la harina. Finalmente se formaron esferas de 2,5 cm de diámetro, puesto que esta configuración presenta buenos resultados durante la clinkerización [68].

**Figura 2-19:** Esferas de harina para clinkerizar.

### 2.4.3 Clinkerización

En la **Figura 2-20** se presenta la rampa programada en el horno de acuerdo con la temperatura de clinkerización seleccionada. Inicialmente se programa una rampa de calentamiento de 10 °C/minuto hasta llegar a una temperatura de 800 °C y se fija un tiempo de residencia de 30 minutos; lo anterior, con el fin de promover la descarbonatación del material y asegurar que el CaO se encuentra disponible para que tenga lugar la formación de las fases junto con los óxidos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Posteriormente sigue el calentamiento a 10 °C/minuto hasta llegar a la temperatura de clinkerización de interés; 1300 °C, 1350 °C y 1400 °C y se mantiene a un tiempo de residencia a las diferentes temperaturas de clinkerización durante 45 minutos.

**Figura 2-20:** Curva de calentamiento durante la clinkerización.



Al completar el tiempo de residencia, culmina la clinkerización y el producto se retira inmediatamente del horno y se continúa con el proceso de enfriamiento. En la **Figura 2-21** se visualiza el material a la salida del horno a la temperatura de clinkerización.

**Figura 2-21:** Visualización de la salida del material a la temperatura de clinkerización.



#### 2.4.4 Enfriamiento

El clinker se enfrió inmediatamente después de ser retirado del horno. Lo anterior, con el fin de evitar la retrogradación de las fases formadas. Para este procedimiento se usó el método de convección forzada usando el ventilador mostrado en la **Figura 2-22**.

**Figura 2-22:** Montaje utilizado en el enfriamiento del clinker.





## 3. Resultados

### 3.1 Caracterización de los residuos

#### 3.1.1 Contenido de humedad

De acuerdo con lo establecido en la norma ASTM C-311 [86], se procedió a secar las muestras en un horno a  $110 \pm 5$  °C; encontrándose mayores contenidos de humedad en el lodo paplero (Tabla 3-1). Por otra parte, el CKD y la ceniza de cascarilla de arroz son generados en procesos en los que se ha trabajado a altas temperaturas, por lo que presentan menores contenidos de humedad en comparación con el lodo paplero (Tabla 3-1).

#### 3.1.2 Pérdida por ignición

De acuerdo con lo especificado en la norma ASTM C-311, se procedió a secar las muestras a masa constante en horno a  $110 \pm 5$  °C y posteriormente se calcinó a masa constante a temperatura de  $750 \pm 50$  °C. De acuerdo con los resultados incluidos en la **Tabla 3-1**, principalmente se encuentra pérdida por ignición en el lodo paplero, lo que se asocia con descomposición de materia orgánica y posible descarbonatación del material. Por otro lado, las pérdidas que presenta el CKD se asocia a la descarbonatación.

**Tabla 3-1:** Contenido de humedad y pérdidas por ignición de los residuos.

	LP (%)	CKD (%)	CCA (%)
<b>Contenido de humedad</b>	48,20	0,65	1,66
<b>Pérdida por ignición (LOI)</b>	59,36	18,12	3,15

### 3.1.3 Fluorescencia de rayos X (FRX)

La **Tabla 3-2** presenta los resultados obtenidos para la evaluación de la composición química de los residuos, mediante fluorescencia de rayos X (FRX). El lodo papelerero proviene de la industria de papel tisú; en este proceso se agrega caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) y caolín para que cumplan la función de relleno, el cual se concentran en el lodo papelerero [32], [36]. En consecuencia, el análisis FRX del lodo muestra que principalmente contiene 29,28% en peso de  $\text{CaO}$ , 13,50% en peso de  $\text{SiO}_2$  y 3,37% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Por otra parte, el CKD se genera en la producción del cemento, donde parte de la harina tiene una reacción incompleta [2]; por lo que según los resultados del análisis FRX, este material está compuesto por 59,49% en peso de  $\text{CaO}$ , 9,76% en peso de  $\text{SiO}_2$ , 5,18% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 3,73% en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . El análisis FRX de la ceniza de cascarilla de arroz, muestran que principalmente se componen de  $\text{SiO}_2$ ; adicionalmente, contiene 3,11% en peso de  $\text{K}_2\text{O}$ , que puede provenir de trazas de los fertilizantes aplicados en el cultivo de arroz.

**Tabla 3-2:** Composición química de lodo papelerero (LP), lodo papelerero calcinado a 750 °C (CLP), polvo de horno de cemento (CKD) y ceniza de cascarilla de arroz (CCA).

(wt. %)	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cl	SO <sub>3</sub>	LOI
LP	29,28	13,50	3,37	0,38	0,60	0,59	0,06	0,11	0,16	0,04	0,16	51,69
CLP	67,00	10,06	8,17	0,59	1,14	0,08	0,06	0,23	0,64	0,08	0,19	11,57
CKD	59,48	9,76	5,18	3,73	0,69	0,24	0,88	0,35	0,29	0,22	0,87	18,12
CCA	0,87	88,28	0,07	0,09	0,72	0,04	3,11	2,04	---	0,54	0,86	3,15

De acuerdo con lo anterior, se encuentra que el conjunto: lodo papelerero calcinado, CKD y ceniza de cascarilla de arroz muestran composiciones que se pueden asemejar a las presentadas por las materias primas, tradicionalmente usadas en la producción de clinker (caliza y arcilla), excepto por el contenido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Sin embargo, la fabricación de cemento portland blanco no requiere de grandes cantidades de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y este tipo de cemento es ampliamente demandado en aplicaciones arquitectónicas [87], [88].

### 3.1.4 Difracción de rayos X (DRX)

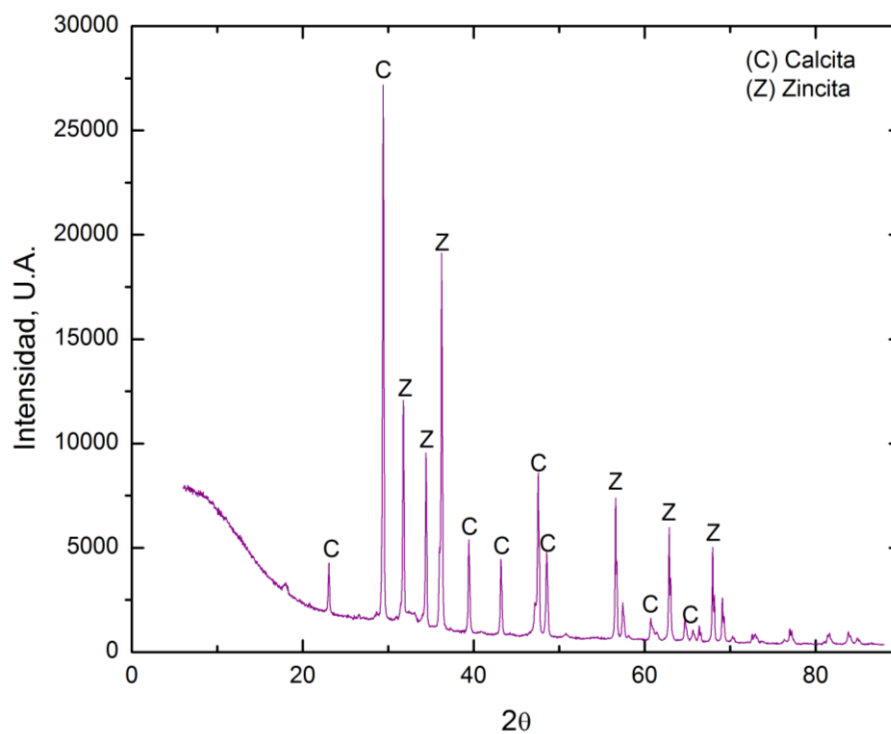
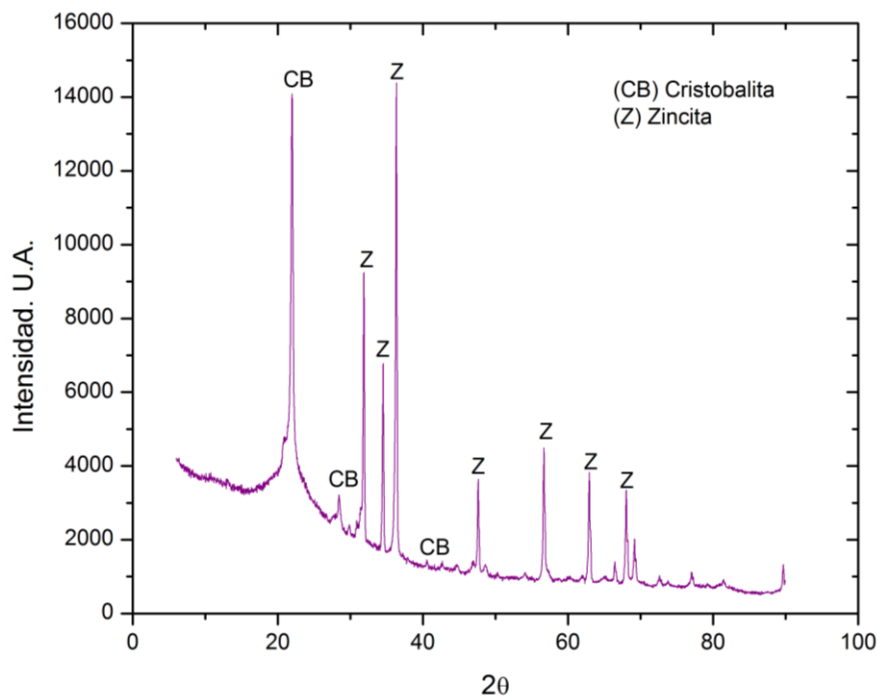
El estudio mineralógico se realizó por medio de DRX. Se realizaron análisis DRX usando estándar interno, para ello se seleccionó el óxido de zinc (ZnO) o zincita; éste cristaliza en el sistema hexagonal y tiene reflexiones características  $2\theta = 31,77, 34,44$  y  $36,26$  que corresponde a los espaciados  $d = 2,81\text{\AA}$ ,  $2,60\text{\AA}$  y  $2,47\text{\AA}$  respectivamente. La adición del estándar interno de zincita se realizó mediante sustitución del 25% de la muestra.

El difractograma de la **Figura 3-1**, el cual corresponde al lodo papelerero, muestra presencia de la fase cristalina calcita (C) en un 64,3%, se encuentran reflexiones características principalmente en  $2\theta = 29,40, 47,50, 48,51$  que corresponde a los espaciados  $d = 3,03\text{\AA}$ ,  $1,91\text{\AA}$  y  $1,87\text{\AA}$  respectivamente. No se identifican otras fases minerales difractables y se estimó la fase amorfa en 35,7%.

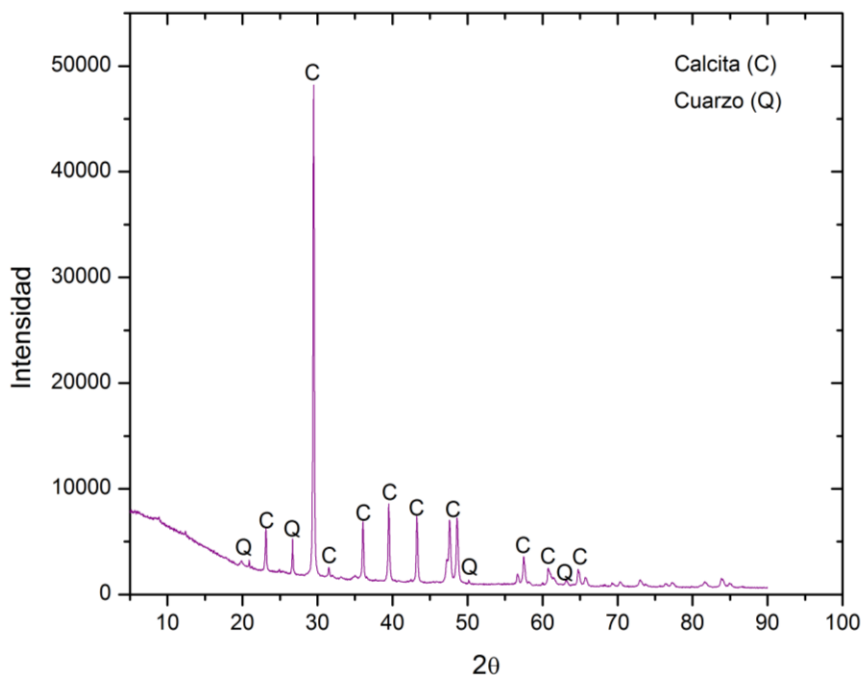
Por otro lado, La ceniza de cascarilla de arroz está compuesta principalmente por  $\text{SiO}_2$  (**Tabla 3-2**), siendo la fase cristobalita (CB) la única fase cristalina detectada en un 46,7% y un contenido de amorfos de 53,3% (**Figura 3-2**); se encuentran reflexiones características en  $2\theta = 21,94, 31,37, 36,06$  y  $42,61$  que corresponde a los espaciados  $d = 4,05\text{\AA}$ ,  $2,85\text{\AA}$ ,  $2,49\text{\AA}$  y  $2,12\text{\AA}$  respectivamente.

El patrón XRD del CKD (**Figura 3-3**) es consistente con su composición química, detectándose las fases cristalinas calcita (C) y cuarzo (Q); para la fase cuarzo se encuentran reflexiones características en  $2\theta = 26,63$  y  $50,13$  que corresponde a los espaciados  $d = 3,35\text{\AA}$  y  $1,82\text{\AA}$  respectivamente.

Es importante resaltar que las materias primas utilizadas (residuos) presentan un alto contenido de material amorfo o no difractable por lo que se podría esperar que fueran más reactivas que las materias primas convencionales (caliza y arcillas) durante el proceso de clinkerización.

**Figura 3-1:** Difractograma de lodo paplero.**Figura 3-2:** Difractograma de ceniza de cascarilla de arroz (CCA).



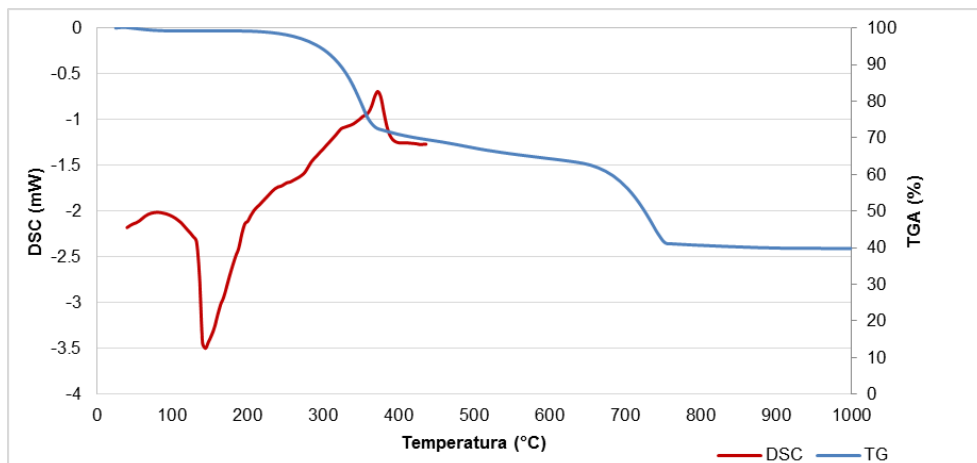
**Figura 3-3:** Difractograma de CKD.

### 3.1.5 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los resultados de estos análisis se pueden observar en la **Figura 3-4** y **Figura 3-5**. En la **Figura 3-4** se aprecian dos cambios de pendiente que indican dos eventos termogravimétricos distintos, enmarcados en los intervalos de temperaturas: 300 – 400 °C y 650 – 750 °C. Cada uno de estos eventos se asocia a diferentes etapas de pérdida de masa. En el primer intervalo, se presenta una pérdida de masa aproximadamente del 30%; la variación de la curva de TGA en este intervalo, se interpreta como un efecto de descomposición de materia orgánica y posible deshidroxilación de las arcillas presentes en el lodo papelerero [89]. En el siguiente intervalo se observa una pérdida de masa aproximadamente del 60% y se interpreta como un efecto de descarbonatación del material dado que como se mencionó anteriormente durante la fabricación del papel se usa carbonato de calcio como relleno para mejorar la calidad. En la curva correspondiente a TGA no se observa gran cambio alrededor de los 100 °C debido a que el lodo papelerero fue secado previamente a 105°C, sin embargo sobre la curva de DSC se observa una banda endotérmica que inicia alrededor de los 112°C y se interpreta como la evaporación de agua residual, asimismo sobre esta curva se observa una banda exotérmica alrededor de los

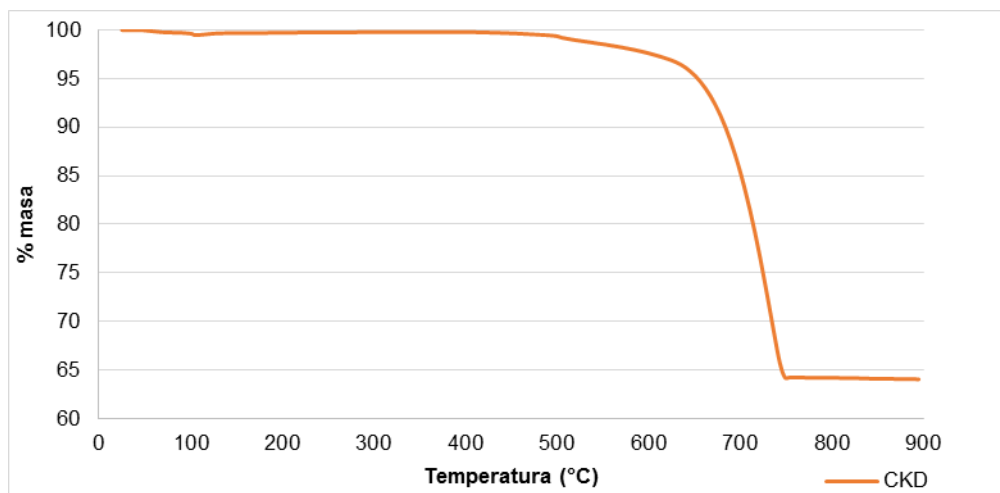
350 °C que corrobora la interpretación del primer evento termogravimétrico asociado con la descomposición de materia orgánica presente en el lodo paplero.

**Figura 3-4:** Resultado del análisis TGA de lodo paplero.



En la **Figura 3-5**, en el caso del análisis termogravimétrico realizado a la muestra de CKD, se observa un cambio de pendiente alrededor de los 650 °C a 770 °C y se interpreta como el efecto de la descarbonatación del material, resultando una pérdida de masa aproximadamente del 36%.

**Figura 3-5:** Resultado de análisis TGA para el material CKD.

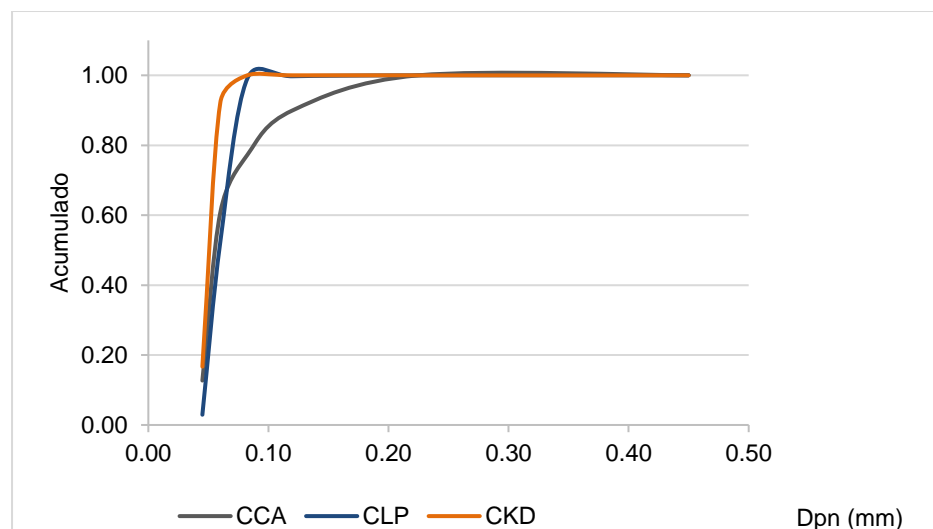


De acuerdo con los resultados de **Tabla 3-1**, la ceniza de cascarilla de arroz presenta baja pérdida por ignición (LOI); por lo que no se consideró necesaria la realización del análisis termogravimétrico.

### 3.1.6 Distribución de tamaño de partícula

En los ensayos preliminares se encontró que el 50% del lodo papelerero se retiene en el tamiz #100 (150  $\mu\text{m}$ ); por esta razón, el lodo se calcinó a 400 °C de modo que se elimine la materia orgánica presente y posteriormente se calcinó a 750 °C. Con ello, el proceso de molienda del lodo papelerero fue más eficiente y resultó un material de mayor finura (en adelante, a este material se le denomina CLP). Por otro lado, se encontró que el CKD toma humedad del ambiente; esto genera aglomeración por lo que durante el ensayo de tamizaje se disgregaron las partículas de CKD aglomeradas con ayuda de una brocha. En la **Figura 3-6** y la **Tabla 3-3** se detalla la distribución granulométrica de los residuos, encontrándose que aunque se presentan granulometrías similares, el residuo más fino es el CKD y el residuo más grueso es el lodo papelerero calcinado a 750 °C.

**Figura 3-6:** Curva de distribución de tamaño de partícula de los residuos.



**Tabla 3-3:** Distribución granulométrica de los residuos.

	CKD (%)	CLP (%)	CCA (%)
0 - 45 $\mu\text{m}$	16,68	2,92	12,70
45 - 75 $\mu\text{m}$	75,61	49,55	48,15
75 - 90 $\mu\text{m}$	7,72	46,62	16,40
90 -150 $\mu\text{m}$	0,00	0,64	12,70
150 -300 $\mu\text{m}$	0,00	0,27	10,05

En la **Tabla 3-4** se presenta la distribución del tamaño de partícula de las formulaciones preparadas. Se observa que aún cuando una fracción de la ceniza de cascarilla de arroz (CCA) presenta tamaños mayores a 90  $\mu\text{m}$  (**Tabla 3-3**), el 99,5% de la fracción de las formulaciones es menor a 90  $\mu\text{m}$ , siendo este tamaño de partícula recomendado en las harinas utilizadas para producir clínker [21], [64].

**Tabla 3-4:** Distribución granulométrica de las formulaciones.

	F1 (%)	F2 (%)	F3 (%)
0 - 45 $\mu\text{m}$	9,79	9,18	9,27
45 - 75 $\mu\text{m}$	62,56	63,12	62,60
75 - 90 $\mu\text{m}$	27,19	27,28	27,60
90 -150 $\mu\text{m}$	0,31	0,31	0,36
150 -300 $\mu\text{m}$	0,16	0,10	0,16

## 3.2 Caracterización de las formulaciones

### 3.2.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)

En la **Tabla 3-5** se muestran los resultados del análisis de la composición química de las formulaciones preparadas según las relaciones de mezcla reportadas en la **Tabla 2-4**. La pérdida por ignición (LOI) se calculó de acuerdo con el procedimiento descrito en 3.1.2.

**Tabla 3-5:** Composición química de las formulaciones preparadas.

(wt. %)	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cl	SO <sub>3</sub>	LOI
F1	55,10	17,82	4,88	2,39	0,71	0,43	1,46	0,45	0,28	0,72	0,77	14,79
F2	53,22	16,33	5,10	2,44	0,71	0,35	1,14	0,36	0,30	0,65	0,76	18,42
F3	54,14	15,65	5,08	2,44	0,70	0,33	1,19	0,39	0,31	0,59	0,76	18,21

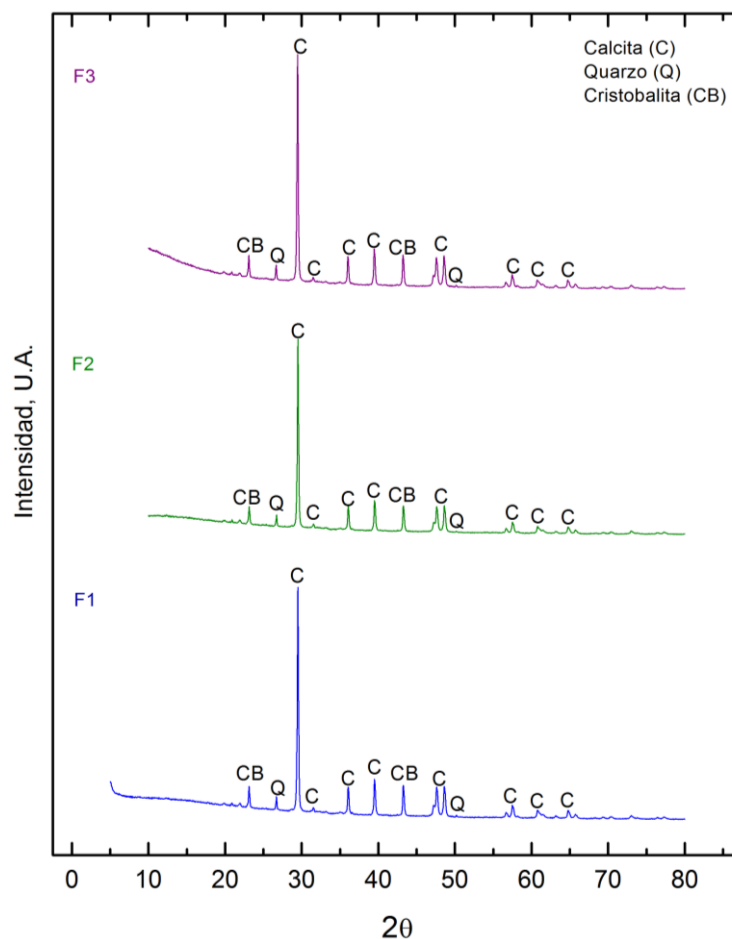
En general, las formulaciones presentan bajos contenidos de óxido de magnesio (MgO), esto por un lado resulta conveniente debido a que el MgO si cristaliza durante el enfriamiento genera expansión a largo plazo, siendo un material indeseable en el cemento [90]. Sin embargo en algunos estudios [91], [92] se encuentra que MgO es un dopante en

la formación de alita, así mismo reportan que una proporción de MgO superior a la proporción de trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ) favorece la formación de alita.

### 3.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

En la **Figura 3-7** se presentan los difractogramas de la harina preparada para cada formulación; F1 (LFS = 95; MS = 2,20; MA = 2,13), F2 (LFS = 95; MS = 2,20; MA = 2,13) y F3 (LFS = 95; MS = 2,20; MA = 2,13). Se encontraron resultados congruentes con los difractogramas correspondientes con la naturaleza de los residuos (**Figura 3-1**, **Figura 3-2** y **Figura 3-3**), identificándose las fases calcita, cuarzo y cristobalita. Siendo estos resultados favorables en términos de reactividad del material debido a que la calcita es más reactiva que otras fuentes de CaO como la aragonita, la dolomita y la ankerita [93].

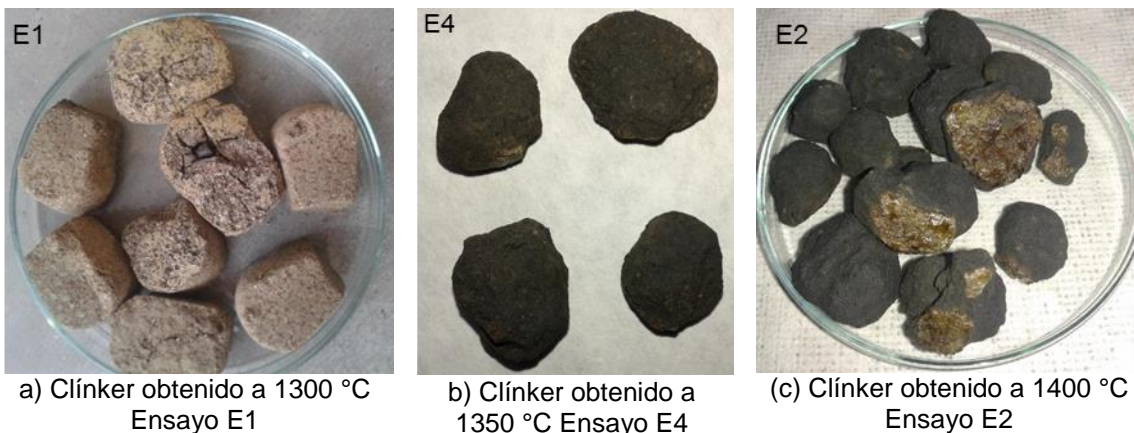
**Figura 3-7:** Difractograma de la harina.



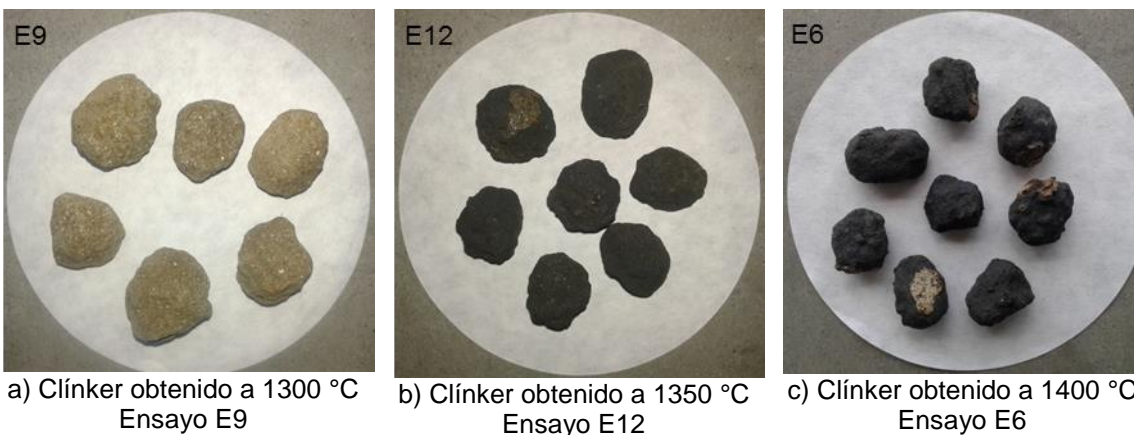
### 3.3 Preparación de clínker

Los resultados mostrados a continuación corresponden a quema de cada formulación a temperaturas 1300 °C, 1350 °C y 1400 °C.

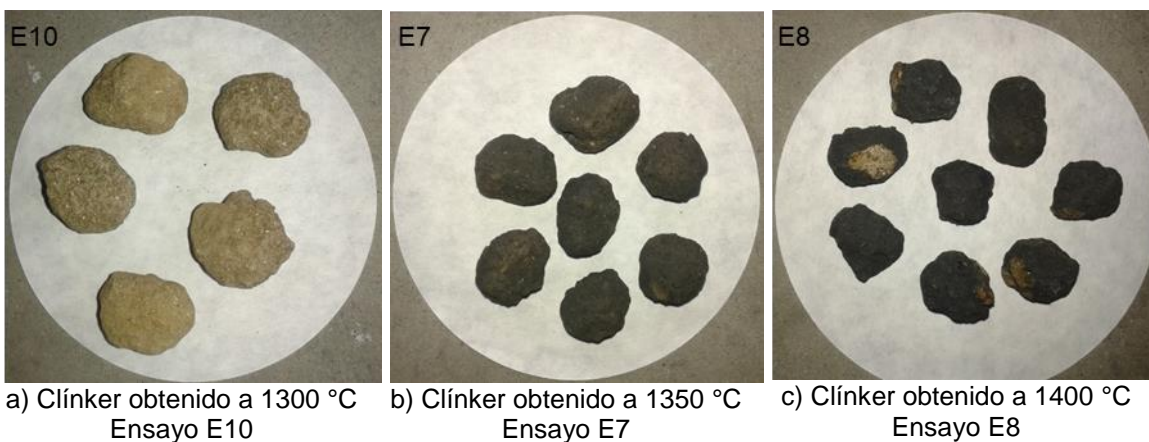
**Figura 3-8:** Material obtenido – Formulación F1 (LFS = 95; MS = 2,20; MA = 2,13).



**Figura 3-9:** Material obtenido – Formulación F2 (LFS = 100; MS = 2,10; MA = 2,32).



**Figura 3-10:** Material obtenido – Formulación F3 (LFS = 104; MS = 2,00; MA = 2,28).



De acuerdo con lo observado en la **Figura 3-8**, **Figura 3-9** y **Figura 3-10** se encuentra que para todas las formulaciones, el clínter toma un color más oscuro con el aumento de la temperatura de clínterización. Además se resalta que el material obtenido a 1400 °C, en todas las formulaciones aparece material fundido en la superficie del clínter, lo cual muestra la reactividad de las materias primas, seguramente como respuesta al contenido de material amorfo como se evidenció en los resultados de DRX.

### 3.4 Caracterización del clínter producido

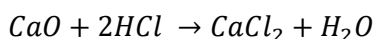
#### 3.4.1 Medición de cal libre

Siguiendo el procedimiento descrito en 2.2.7, se realizaron ensayos por duplicado y se promedió el valor del volumen de HCl gastado en la titulación. Conocido el volumen de HCl requerido en la titulación se calcula el porcentaje de cal libre. A continuación se detalla el cálculo para el caso del ensayo E1:

Número de moles en el volumen gastado:

$$0,80 \text{ ml HCl} \times \frac{0,1 \text{ mol}}{1000 \text{ ml}} = 8,0 \times 10^{-5} \text{ mol HCl}$$

Durante la agitación de la muestra de clínter en la mezcla etilenglicol:metanol se lleva a cabo la extracción de CaO, por lo que la reacción que tiene lugar durante la titulación corresponde a:



Teniendo en cuenta que la relación CaO:HCl es 1:2 se calculan los gramos de CaO como sigue:

$$4,0 \times 10^{-5} \text{ mol CaO} \times \frac{56,08 \text{ g CaO}}{1 \text{ mol CaO}} = 2,2 \times 10^{-3} \text{ g CaO}$$

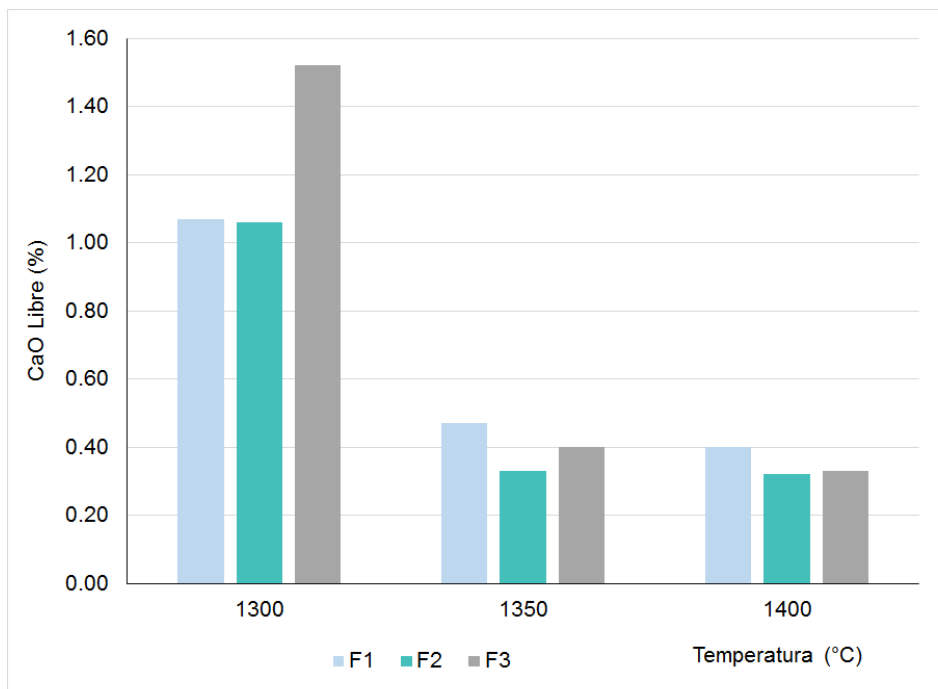
Finalmente el porcentaje de CaO libre respecto con la cantidad de muestra original corresponde a:

$$\% \text{CaO}_L = \frac{2,2 \times 10^{-3} \text{ g CaO}}{0,21 \text{ g muestra}} \times 100 = 1,07 \%$$

En la **Tabla 3-6** y la **Figura 3-11** se detalla el contenido de CaO<sub>L</sub> para los demás ensayos.

**Tabla 3-6:** CaO libre en el clínker obtenido.

Ensayo	Temperatura (°C)	Formulación	CaO <sub>L</sub> en clínker (%)
E1	1300	F1	1,07%
E9	1300	F2	1,06%
E10	1300	F3	1,52%
E4	1350	F1	0,47%
E3	1350	F2	0,46%
E5	1350	F2	0,33%
E11	1350	F2	0,32%
E12	1350	F2	0,32%
E13	1350	F2	0,33%
E7	1350	F3	0,40%
E2	1400	F1	0,40%
E6	1400	F2	0,32%
E8	1400	F3	0,33%

**Figura 3-11:** CaO libre en el clínker obtenido.

Según los resultados obtenidos, se observan menores contenidos de cal libre (CaO<sub>L</sub>) a 1350 °C y 1400 °C; encontrándose valores cercanos en las formulaciones F2 y F3 a dichas



temperaturas. El contenido de  $\text{CaO}_L$  a  $1300^\circ\text{C}$  excede el máximo valor permitido del 1,0%, por lo que los análisis de DRX y microscopía óptica se concentrarán en los ensayos realizados a  $1350^\circ\text{C}$  y  $1400^\circ\text{C}$ .

### 3.4.2 Fluorescencia de rayos X

En la **Tabla 3-7** se presentan los resultados del análisis de fluorescencia de rayos X realizado al clínker preparado. Los resultados se comparan de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM C150 [94]. De los resultados obtenidos y las especificaciones incluidas en la norma ASTM C150, se resalta que en todos los ensayos se cumple con el máximo valor permitido de álcalis equivalentes, ya que se encuentra por debajo de 0,6%. También se encuentran bajos contenidos de  $\text{MgO}$  (menor a 3,5%), siendo esto conveniente ya que el  $\text{MgO}$  genera expansión en el cemento durante su hidratación [90].

**Tabla 3-7:** Análisis químico del clínker preparado.

(wt.%)	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cl	SO <sub>3</sub>	MnO
E1	65,61	20,02	6,67	3,40	0,94	0,17	0,59	0,59	0,40	0,05	1,30	0,10
E2	66,84	21,79	5,15	2,94	0,76	0,14	0,37	0,54	0,35	---	0,82	0,10
E3	69,60	20,32	3,88	2,79	0,58	0,14	0,58	0,51	0,39	---	0,93	0,08
E4	66,67	22,57	4,88	2,90	0,70	0,14	0,15	0,54	0,37	---	0,80	0,07
E5	68,60	21,07	4,29	2,80	0,62	0,18	0,29	0,52	0,40	0,01	0,95	0,07
E6	67,11	20,65	5,55	2,75	0,79	0,54	0,62	0,48	0,37	0,01	0,84	0,07
E7	69,02	20,45	4,12	2,82	0,67	0,19	0,48	0,51	0,42	---	1,02	0,11
E8	68,74	19,98	4,97	2,89	0,70	0,15	0,49	0,48	0,39	---	0,96	0,07
E9	68,30	18,27	6,16	3,39	0,82	0,19	0,52	0,52	0,46	0,01	1,08	0,11
E10	68,15	17,96	6,37	3,41	0,92	0,21	0,65	0,53	0,47	0,01	1,09	0,09
E11	68,66	21,21	3,94	2,63	0,63	0,16	0,57	0,51	0,38	---	1,01	0,10
E12	70,43	19,51	3,91	2,87	0,54	0,13	0,54	0,51	0,43	---	0,86	0,07
E13	69,72	20,23	3,80	2,87	0,58	0,13	0,62	0,50	0,35	---	0,93	0,07

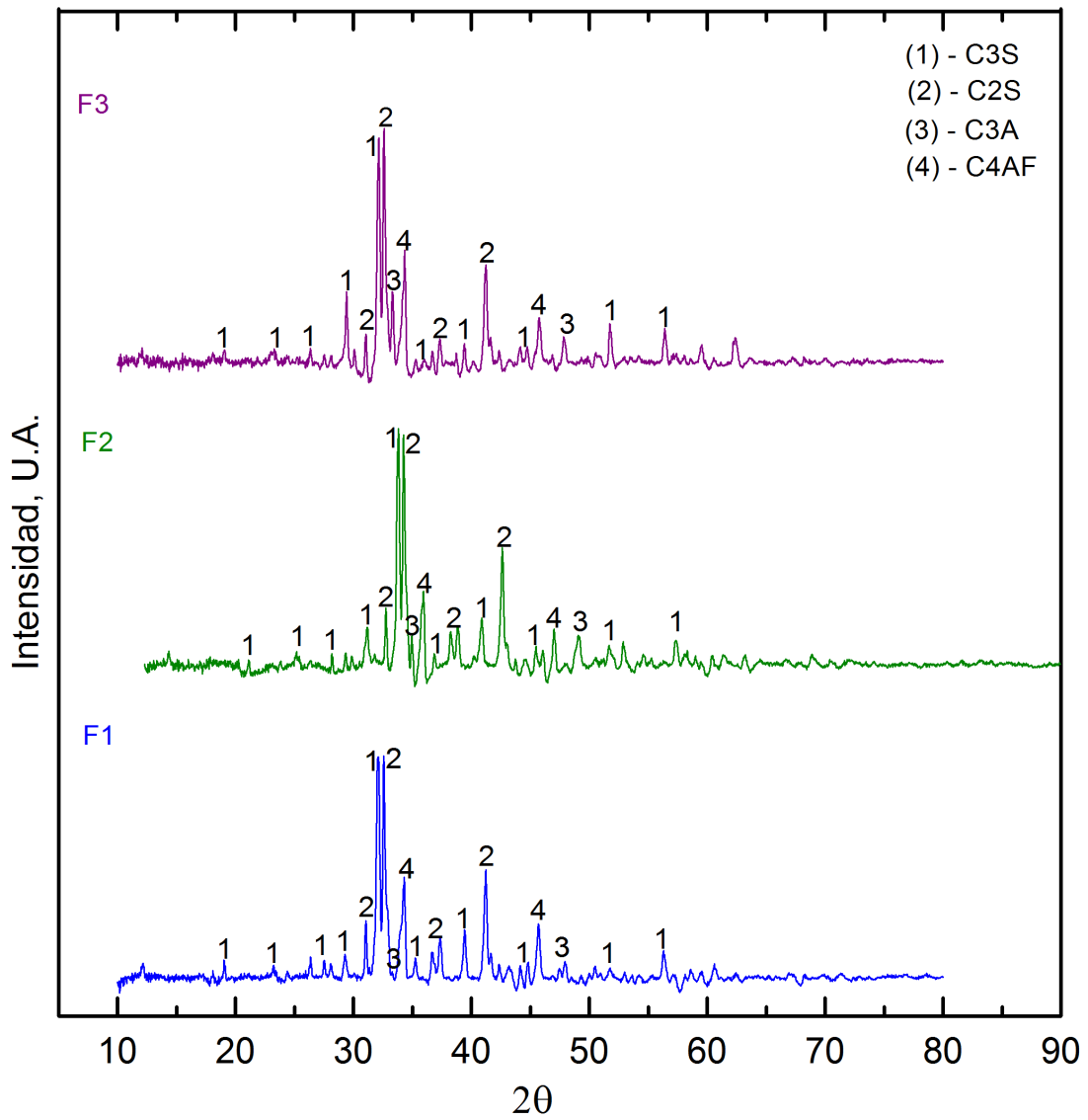
### 3.4.3 Difracción de rayos X (DRX)

Por medio del refinamiento Rietveld se identificó y cuantificó la presencia de las fases alita ( $C_3S$ ), belita ( $C_2S$ ), celita ( $C_3A$ ) y felita ( $C_4AF$ ). En la **Tabla 3-8** se indican las principales reflexiones encontradas. Base de datos PDF-2 Release 2004; COD\_2013 223339 (Tabla 3-8).

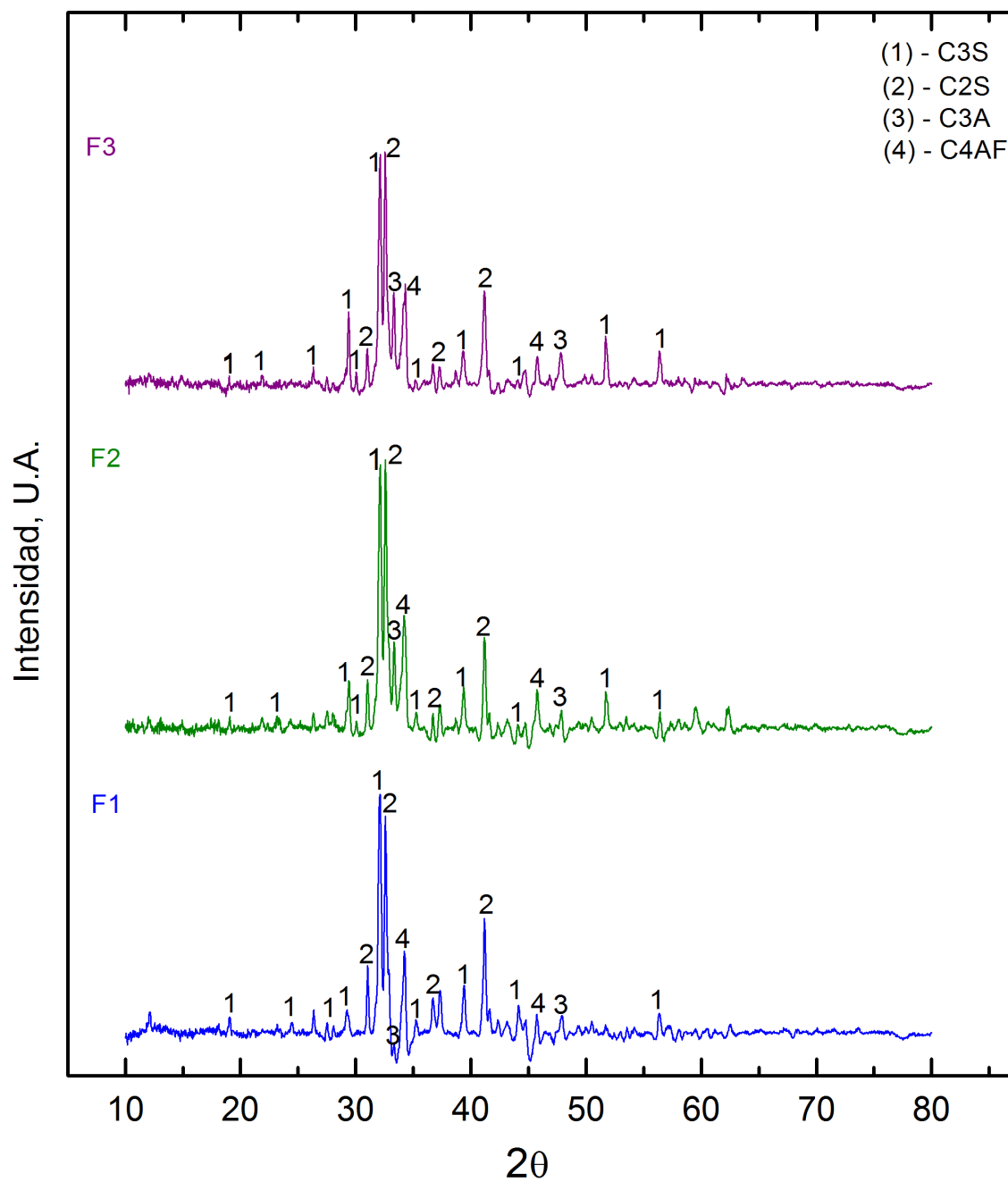
**Tabla 3-8:** Principales reflexiones de los patrones seleccionados en difractogramas.

Fase	ICSD ID	Mineral o compuesto	$2\theta$	d (espaciado)
$C_3S$	41461	Hatrurita	29,35	3,04Å
			29,41	3,03Å
			32,19	2,77Å
			34,35	2,61Å
			41,29	2,18Å
			51,70	1,76Å
$\beta$ - $C_2S$	39669	Larnita	32,01	2,79Å
			32,14	2,78Å
			41,19	2,19 Å
$C_3A$	1021	Aluminato tricalcico	33,17	2,69Å
			47,62	1,90Å
$C_4AF$	83279	Brownmillerita	33,56	2,66Å
			46,80	1,93Å

En la **Figura 3-12** y la **Figura 3-13** se muestran los difractogramas del clinker obtenido a 1350 °C y 1400 °C. Así mismo, en la **Tabla 3-9** y la **Figura 3-14** se presenta el análisis cuantitativo de las fases por medio de Rietveld [73], [90], [95], [96].

**Figura 3-12:** Difractograma de clínker - Temperatura de clinkerización 1350 °C.

F1: LFS = 95; MS = 2,20; MA = 2,13 / F2: LFS = 100; MS = 2,10; MA = 2,32 / F3: LFS = 104; MS = 2,00; MA = 2,28

**Figura 3-13:** Difractograma de clínker - Temperatura de clinkerización 1400 °C.

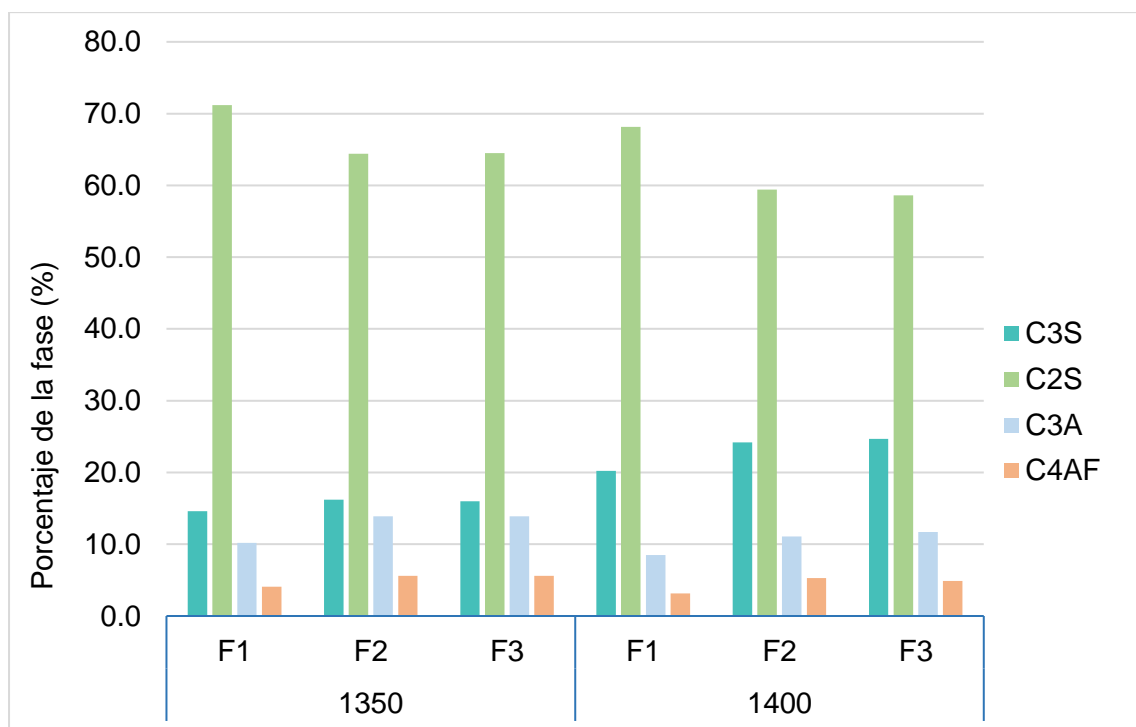
F1: LFS = 95; MS = 2,20; MA = 2,13 / F2: LFS = 100; MS = 2,10; MA = 2,32 / F3: LFS = 104; MS = 2,00; MA = 2,28

**Tabla 3-9:** Análisis mineralógico del clínker (% peso) a través de Rietveld.

Ensayo	Formulación	Temperatura (°C)	Alita C <sub>3</sub> S	Belita C <sub>2</sub> S	Celita C <sub>3</sub> A	Felita C <sub>4</sub> AF
E2	F1	1400	20,2	68,2	8,5	3,2
E4	F1	1350	14,6	71,2	10,2	4,1
E6	F2	1400	24,2	59,4	11,1	5,3
E7	F3	1350	16,0	64,5	13,9	5,6
E8	F3	1400	24,7	58,6	11,7	4,9
E11	F2	1350	17,2	66,5	12,2	4,1
E12	F2	1350	16,2	64,4	13,9	5,6

F1: LFS = 95; MS = 2,20; MA = 2,13 / F2: LFS = 100; MS = 2,10; MA = 2,32 / F3: LFS = 104; MS = 2,00; MA = 2,28

Durante el análisis cualitativo y cuantitativo, se buscaron picos asociados con el CaO<sub>L</sub>, principalmente en reflexiones características  $2\theta = 37,40$  y  $53,92$  que corresponde a los espaciados  $d = 2,40\text{\AA}$  y  $1,69\text{\AA}$ ; sin embargo, mediante el análisis Rietveld es difícil obtener resultados significativos cuando los valores en peso son tan bajos [95].

**Figura 3-14:** Contenido de las fases del clínker a diferentes temperaturas y formulaciones.

F1: LFS = 95; MS = 2,20; MA = 2,13 / F2: LFS = 100; MS = 2,10; MA = 2,32 / F3: LFS = 104; MS = 2,00; MA = 2,28

En general se encontró que predomina la fase belita y alcanza porcentajes entre 58,6% y 71,2%. Notese que la formulación F1 siempre tiene contenidos de belitas mayores a las otras formulaciones a las temperaturas evaluadas. Además, se evidencia que el contenido de belita disminuye con el incremento de la temperatura. El aumento en la temperatura favorece la formación de alita, sin embargo, esta fase se encuentra por debajo del 25% para todas las formulaciones y temperaturas evaluadas.

### 3.4.4 Microscopia óptica

En cuanto al análisis de microscopía óptica, se siguió el procedimiento descrito en 2.2.8; las probetas pulidas se atacaron con Nital al 1% y se observaron al microscopio con el fin de identificar la presencia de las fases alita, belita, fase intersticial y posible presencia de cal libre. A continuación en la **Tabla 3-10** se presentan los tamaños promedios de las fases alita y belita en los diferentes ensayos analizados.

**Tabla 3-10:** Tamaño de Alita y Belita

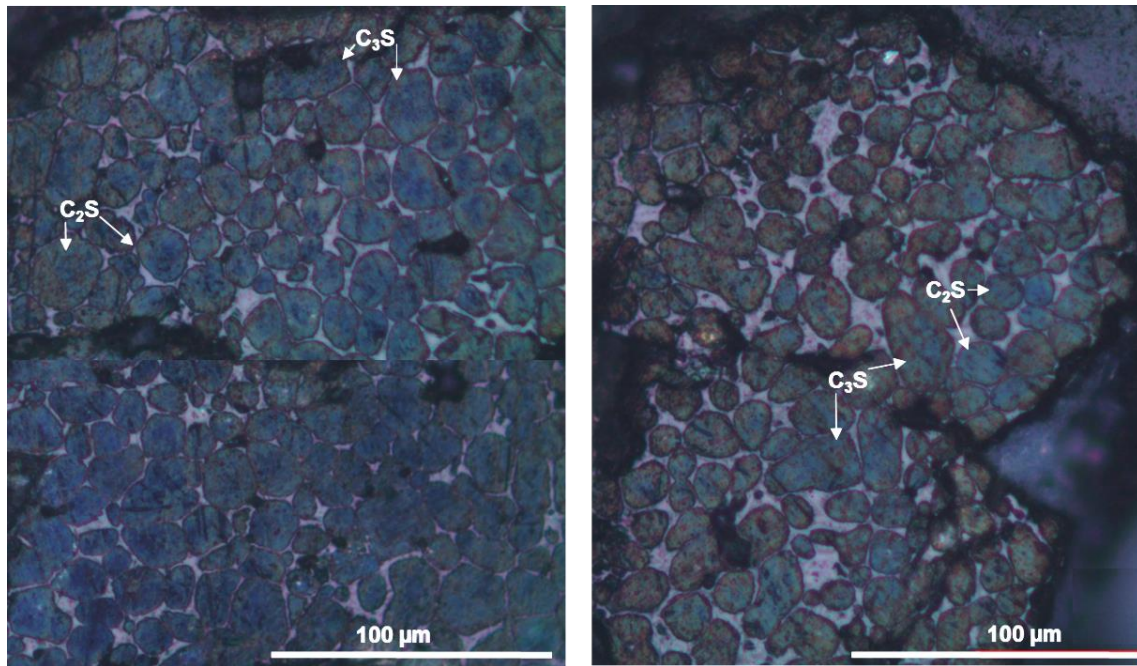
Muestra	Formulación	Temperatura (°C)	Tamaño promedio alita (μm)	Tamaño promedio belita (μm)
E2	F1	1400	18,6	7,8
E4	F1	1350	10,0	7,2
E6	F2	1400	12,9	6,9
E7	F3	1350	12,6	8,1
E8	F3	1400	13,5	9,2
E12	F2	1350	8,8	7,2

**F1:** LFS = 95; MS = 2,20; MA = 2,13 / **F2:** LFS = 100; MS = 2,10; MA = 2,32 / **F3:** LFS = 104; MS = 2,00; MA = 2,28

El tamaño normal de la alita se encuentra entre 20-30 μm y el tamaño normal de la belita entre 10-20 μm [97], por lo que según los resultados de la **Tabla 3-10**, se observa que aun cuando se trabajó a la temperatura de 1400 °C (ensayos E2, E6 y E8), los cristales no crecieron tanto.

A continuación, se presentan los resultados de la observación por medio de microscopía óptica de las muestras:

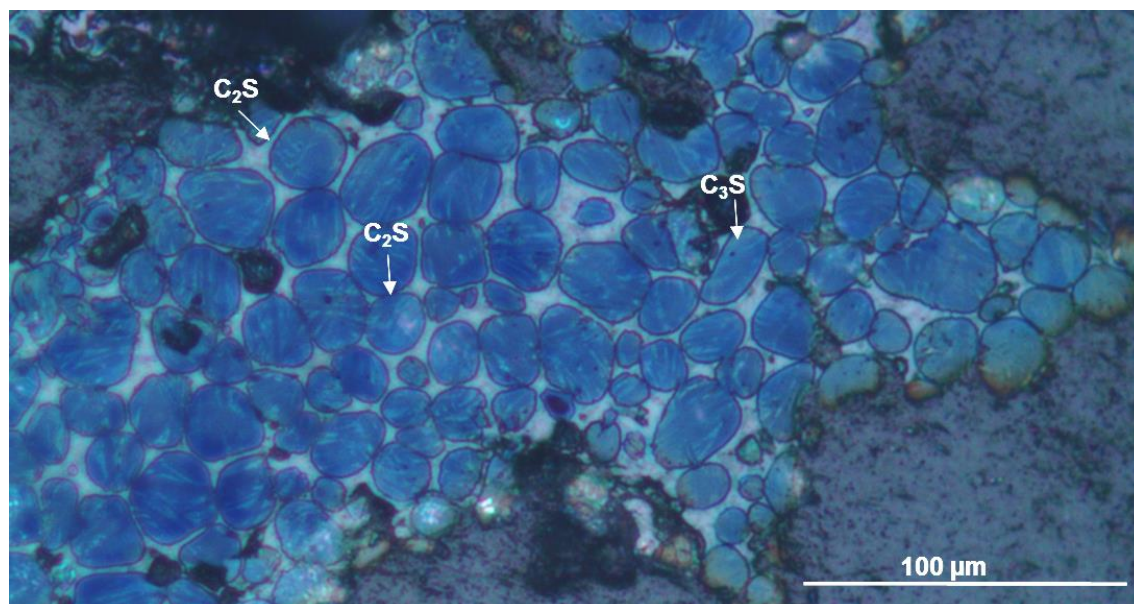
**Figura 3-15:** Microscopía óptica muestra E2 (Temperatura 1400 °C – Formulación F1)



En la **Figura 3-15** se aprecian diferentes zonas de la muestra obtenida a temperatura de 1400 °C correspondiente a la formulación F1. A la derecha se observa mayor fase vítrea que se encuentra rodeando los cristales y la aparición de cristales de alita de mayor tamaño. A la izquierda se observa una zona en la que los cristales se encuentran en contacto unos con otros y menor contenido de fases intersticial, lo que puede indicar existencia de partículas más gruesas [75].

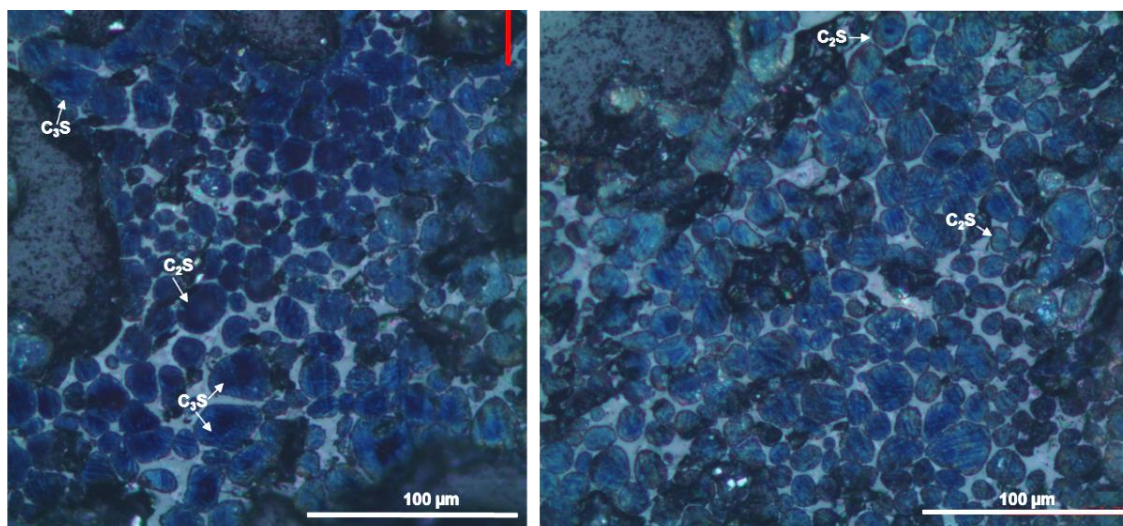


**Figura 3-16:** Microscopía óptica muestra E4 (Temperatura 1350 °C – Formulación F1).



En la **Figura 3-16** se aprecian los resultados de la muestra obtenida a temperatura de 1350 °C correspondiente a la formulación F1. Aquí se observa que predomina la fase belita. Debido a que posiblemente el enfriamiento no fue lo suficientemente rápido, se observa presencia de varios polimorfos de la belita [73]. Se aprecia belita  $\beta$  (estrias paralelas o ausencia de estrias), belita  $\alpha'$  (estrías con ángulos bien definidos) y belita  $\alpha$  (estrías en las que no es posible identificar el ángulo formado) [97].

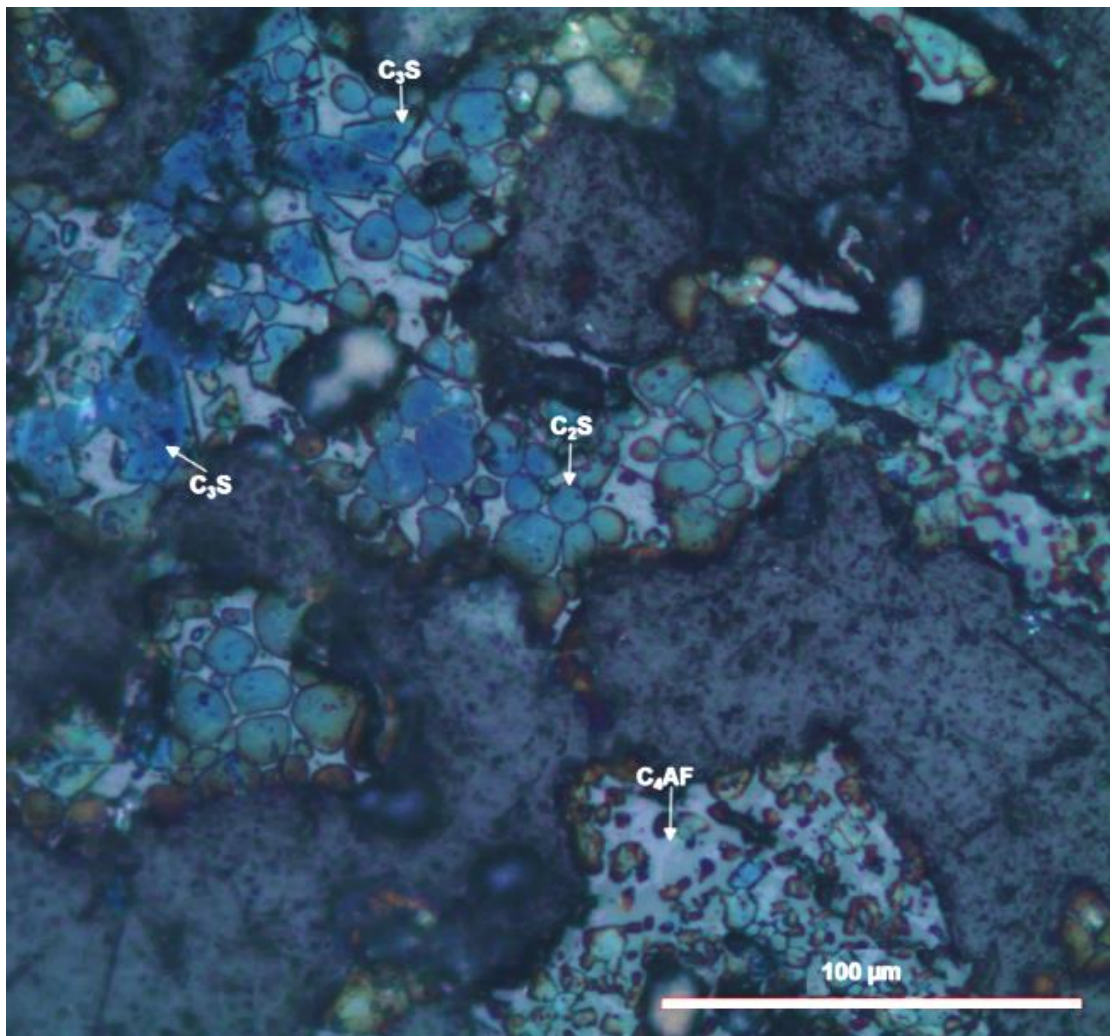
**Figura 3-17:** Microscopía óptica muestra E6 (Temperatura 1400 °C – Formulación F2).





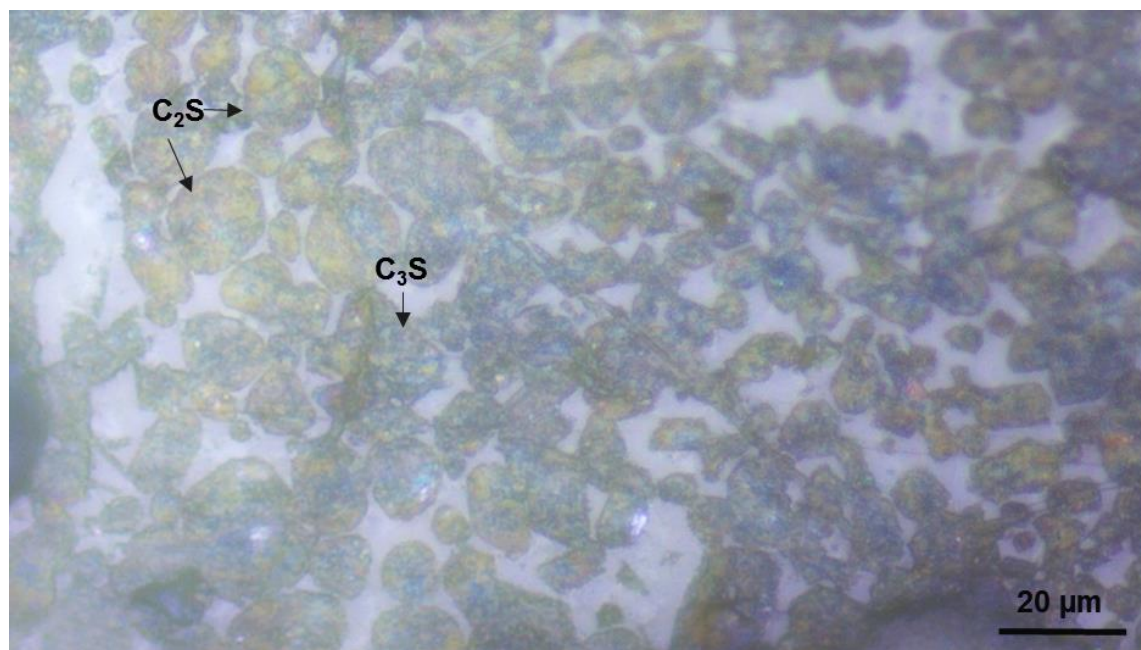
En la **Figura 3-17** se aprecian diferentes zonas de la muestra obtenida a temperatura de 1400 °C correspondiente a la formulación F2. Se resalta la presencia de belita  $\alpha$  y  $\beta$ . En forma general la fase intersticial se encuentra distribuida uniformemente, rodeando todos los cristales. Aunque la temperatura de clinkerización fue 1400 °C, los cristales no desarrollaron el tamaño normal. En este ensayo el tamaño promedio de la alita es 12,9  $\mu\text{m}$  y el tamaño promedio de la belita es 6,9  $\mu\text{m}$ , lo que podría indicar que el tiempo de residencia en el horno no fue suficiente para que los cristales se desarrollen completamente.

**Figura 3-18:** Microscopía óptica muestra E7 (Temperatura 1350 °C – Formulación F3).



En este ensayo en particular (**Figura 3-18**) se presentan zonas en las que los cristales no tuvieron el suficiente desarrollo; lo anterior, posiblemente ocasionado por la falta de homogeneidad en el tamaño de los granos de la harina. Además se observa una zona inferior con abundante fase intersticial y poco desarrollo de los cristales. En este caso posiblemente el enfriamiento no fue lo suficientemente rápido puesto que se diferencia la fase felita ( $C_4AF$ ), correspondiente a coloración clara de la matriz [75].

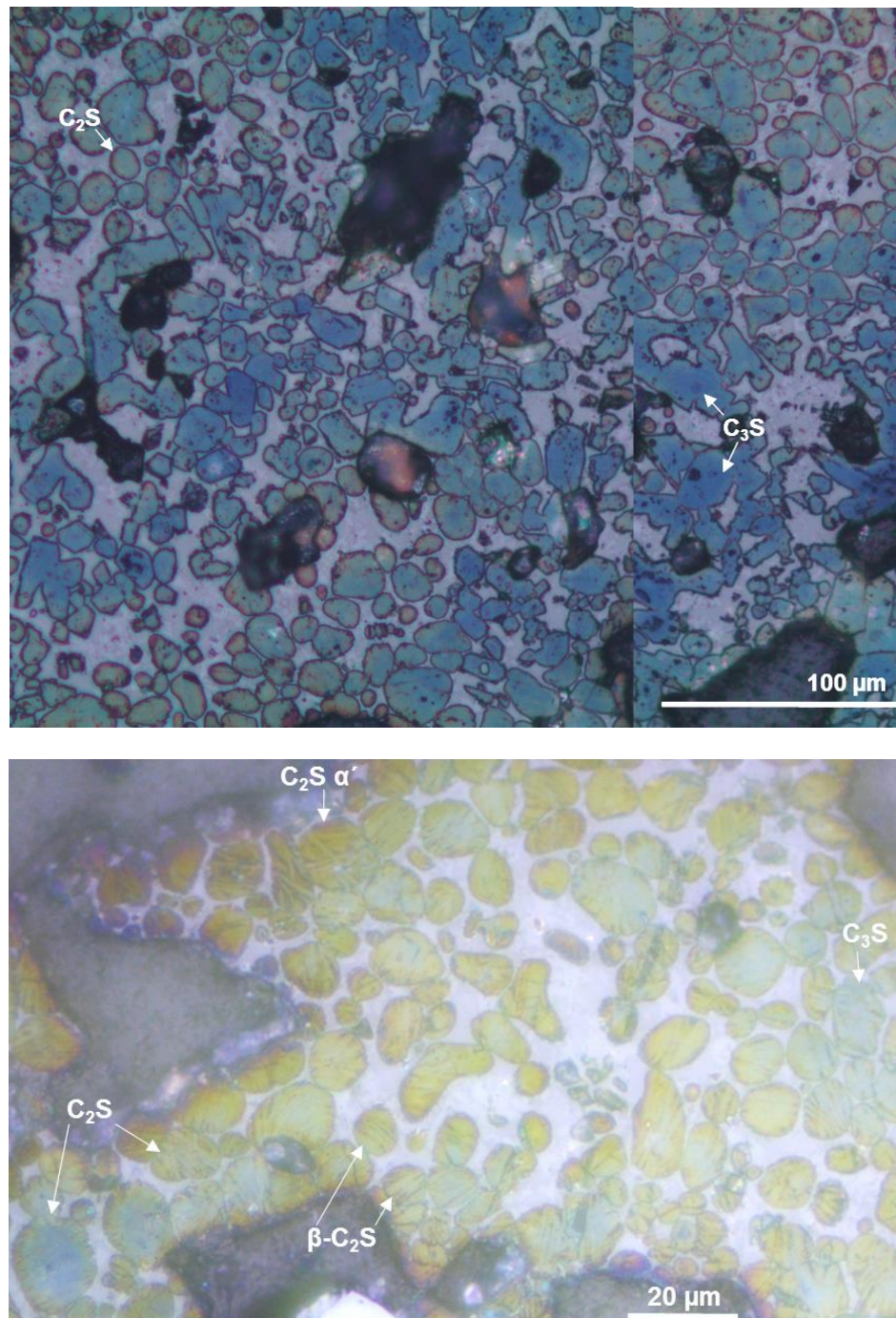
**Figura 3-19:** Microscopía óptica muestra E8 (Temperatura 1400 °C – Formulación F3).



En la **Figura 3-19** se aprecia los detalles de la muestra obtenida a temperatura de 1400 °C correspondiente a la formulación F3. Se observan zonas de mayor crecimiento de los cristales (izquierda) y zonas de menor desarrollo de los cristales (derecha). En comparación con la **Figura 3-18** que corresponde a la misma formulación (F3) pero a una menor temperatura (1350 °C), en este caso se encuentra cristales de alita y belita de un tamaño ligeramente superior. Además se evidencia un adecuado enfriamiento, en su mayoría no se observa cristalización de la fase intersticial.



**Figura 3-20:** Microscopía óptica muestra E12 (Temperatura 1350 °C – Formulación F2).



En la **Figura 3-20** se aprecian diferentes zonas de la muestra obtenida a temperatura de 1350 °C correspondiente a la formulación F2. Se observa que predomina la fase belita, se encuentran los polimorfos  $\beta$  y  $\alpha'$ . El tamaño promedio de la belita es 7,2  $\mu m$ . La fase

intersticial se encuentra uniformemente distribuida alrededor de todos los cristales, no se observa cristalización de la fase intersticial con lo que se infiere que hubo un adecuado enfriamiento para esta muestra.

### 3.5 Modelo estadístico

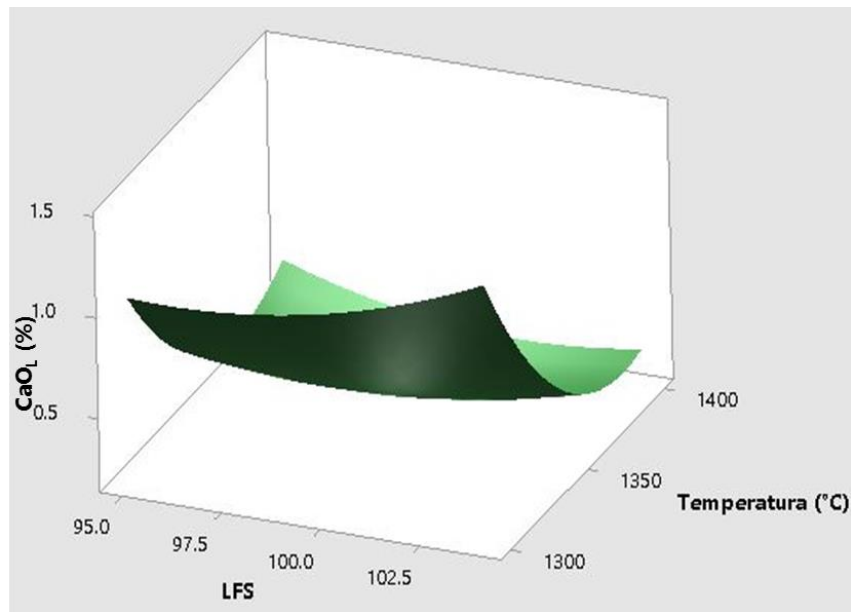
En el análisis y modelamiento del diseño de experimentos de superficie de respuesta se utilizó el software Minitab V. Se analizaron los ensayos mediante el ajuste de un modelo de segundo orden y se obtuvieron los siguientes resultados (Tabla 3-11):

**Tabla 3-11:** Análisis de varianza.

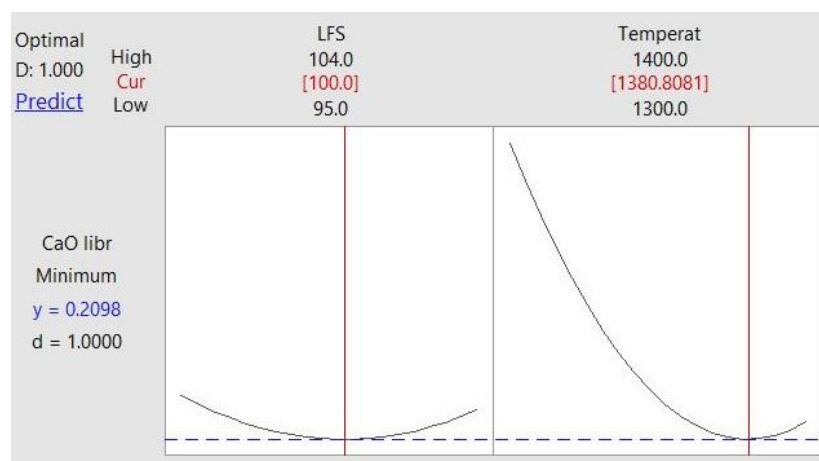
Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value
Constant	0,3371	0,0373	9,03	0
LFS	0,0536	0,0362	1,48	0,182
Temperatura (°C)	-0,4301	0,0362	-11,86	<b>0</b>
LFS*LFS	0,1157	0,0542	2,14	0,07
Temperatura (°C)*Temperatura (°C)	0,366	0,0534	6,86	<b>0</b>
LFS*Temperatura (°C)	-0,1259	0,0443	-2,84	<b>0,025</b>

El modelo ajustado describe la relación entre la cal libre y las dos variables independientes; Formulación (directamente relacionada con el factor de saturación de cal - LFS) y Temperatura (T). Según los resultados de la **Tabla 3-11** son significativas las variables T, T<sup>2</sup> y LFS\*T, puesto que en estos casos el P-Value es menor que 0,05.

De acuerdo con la aplicación del modelo de segundo orden y los valores positivos de los coeficientes de LFS<sup>2</sup> y T<sup>2</sup> (**Tabla 3-11**), la superficie de respuesta deber ser curva cóncava hacia arriba, tal como se muestra en la **Figura 3-21** y el análisis de los datos representa un 97% de confianza y el R<sup>2</sup> refleja que el modelo se ajusta a los datos en un 94,86%.

**Figura 3-21:** Superficie de respuesta de Cal libre en el clínker.

Así mismo, se buscó el valor óptimo, el cual corresponde al menor contenido de cal libre (%CaO<sub>L</sub>) en el clínker. De acuerdo con los resultados presentados en la **Figura 3-22** el óptimo se alcanza, con la formulación F2 (LFS 100) a una temperatura de clinkerización de 1380 °C.

**Figura 3-22:** Identificación del óptimo.



## 4. Análisis y discusión

### 4.1 Distribución del tamaño de partícula de los residuos

De acuerdo con la distribución granulométrica de los residuos (**Tabla 3-3**), el CKD presenta mayor fracción de partículas finas, mientras que la ceniza de cascarilla de arroz y el lodo paplero contienen partículas un poco más gruesas. Esta falta de homogeneidad hace que en algunos casos (**Figura 3-18**) se presente zonas con una distribución heterogénea, es decir, zonas en las que se encuentra desarrollo adecuado de los cristales y zonas en la que los cristales no se desarrollan completamente.

### 4.2 Caracterización química y mineralógica de los residuos

Los residuos estudiados tienen compatibilidad química con las materias primas utilizadas tradicionalmente para producir clínker, se componen principalmente por  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (**Tabla 3-2**). Aun cuando la proporción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es baja en comparación con las proporciones utilizadas en la industria, se encuentra un potencial sobre el uso de estos residuos con el fin de reemplazar las materias primas naturales utilizadas en la fabricación de clínker. Así mismo, vale la pena señalar que el porcentaje de óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) en los residuos es bajo, lo que resulta muy conveniente debido a que el  $\text{MgO}$  genera expansión durante su hidratación, siendo un material indeseable en el cemento [90].

Respecto con la caracterización mineralógica de los residuos, en el lodo paplero se identificaron reflexiones correspondientes con la fase calcita y un contenido de fase amorfa del 35,7%; en el CKD se encontraron reflexiones de las fases cuarzo y calcita; en la ceniza de cascarilla de arroz se identificaron reflexiones correspondientes con la fase cristobalita y un contenido de fase amorfa del 53,3%. Se encuentra que la fase amorfa identificada en los residuos es significativamente alta respecto con las materias primas utilizadas

tradicionalmente (caliza y arcilla), lo que posiblemente incrementa la reactividad en las formulaciones, presentándose fase fundida en el clínker obtenido a 1400 °C (**Figura 3-8 c**, **Figura 3-9 c** y **Figura 3-10 c**).

### 4.3 Formulación de la harina

El aporte de CaO está dado por el lodo papelerero y el CKD; con la adición de la ceniza de cascarilla de arroz se alcanza el aporte requerido de SiO<sub>2</sub>. Se prepararon formulaciones con relaciones de mezcla entre los rangos 20-25% en peso de lodo papelerero, 64-69% en peso de CKD y 9-11% en peso de ceniza de cascarilla de arroz. Lo anterior con el fin de mantener el factor de saturación de cal (LFS) en un rango entre 95 y 104, de modo que el aporte de CaO sea el suficiente para que las reacciones tengan lugar, sin que grandes cantidades de CaO queden en exceso. Por otro lado, se tuvo en cuenta la variación de la proporción de los residuos, en el sentido de mantener valores apropiados para el módulo de silicio y el módulo de aluminio [70], [71].

### 4.4 Temperatura de clinkerización

Al encontrarse exceso de CaO libre en el clínker, es decir CaO que no se ha combinado con los óxidos de hierro, silicio y aluminio; puede producirse fenómenos de expansión durante la reacción del cemento con el agua [90]. Por lo anterior, se ha establecido la variable porcentaje de CaO libre (%CaO<sub>L</sub>) como criterio de calidad en el clínker. En este orden de ideas, según los resultados de la caracterización del clínker en términos de contenido de CaO<sub>L</sub>, se encuentra que a temperaturas de clinkerización de 1350 °C y 1400 °C, se obtiene clínker con porcentajes de CaO<sub>L</sub> inferiores al 1,0%, valor recomendado en la literatura para cementos de alto desempeño.

Por otro lado, se evalúa la influencia de las formulaciones sobre este mismo criterio, encontrándose bajos contenidos de CaO<sub>L</sub> en las formulaciones F2 y F3 a 1350 °C y 1400 °C. Al analizar los resultados a 1300 °C, se encuentra mayor contenido de CaO<sub>L</sub>, y se observa que en la formulación F1 el contenido de CaO<sub>L</sub> se reduce en un 56% y 63% al clinkerizar a 1350 °C y 1400 °C respectivamente. En la formulación F2 el contenido de CaO<sub>L</sub> se reduce en un 69% a temperaturas de clinkerización de 1350 °C y 1400 °C. Para



la formulación F3 el contenido de  $\text{CaO}_L$  se reduce en 74% y 60% al clinkerizar a 1350 °C y 1400 °C respectivamente.

Respecto con la formación de las fases del clinker, según la **Tabla 3-9** a temperatura de clinkerización de 1300 °C predomina la fase belita y se tiene un pequeño porcentaje de la fase alita (ensayo E10). Al aumentar la temperatura de clinkerización a 1350 °C (ensayos E4, E7, E11 y E12), se observan porcentajes de alita inferiores al 17%. Igualmente, en los análisis de microscopía (**Figura 3-16**, **Figura 3-18** y **Figura 3-20**), se observa que a temperatura 1350 °C, se forma alita, sin embargo los cristales son pequeños (alrededor de 10  $\mu\text{m}$ ), predominando la formación de la fase belita.

A temperatura 1400 °C se observa mayor formación de alita (ensayos E2, E6 y E8), sin embargo, los porcentajes de esta fase son menos del 25%. En consecuencia, se tiene mayor formación de la fase belita que alcanza porcentajes entre 58,6% y 71,2%; del mismo modo se observa en el análisis de microscopía, la predominancia de la fase belita. De acuerdo con los resultados indicados en la **Tabla 3-9** y la **Figura 3-14** se observa que siempre en la formulación F1 (LFS = 95; MS = 2,20; MA = 2,13) se tienen mayores contenidos de belita en comparación con las demás formulaciones. Por otra parte, se evidencia que el contenido de belita disminuye al incrementar la temperatura.

Vale la pena resaltar que al clinkerizar a 1450 °C, gran parte del material se funde debido al alto contenido de fase vítrea; inclusive, al clinkerizar a 1400 °C se observa inicio de fundición (**Figura 3-8 c**, **Figura 3-9 c** y **Figura 3-10 c**), por lo que se estableció como temperatura máxima 1400 °C.

## 4.5 Formación de las fases minerales del clinker

En general, se observa que para los ensayos E2, E6 y E8 (**Figura 3-15**, **Figura 3-17** y **Figura 3-19**) que corresponden a una temperatura de clinkerización de 1400 °C; el enfriamiento fue adecuado ya que la matriz de la fase vítrea es indiferenciable (no se observa cristalización) y se encuentra uniformemente distribuida entre los cristales. Por otra parte, en relación con el tamaño de los cristales, se encontró que no se alcanzó el

tamaño normal puesto que el tamaño normal de la alita se encuentra entre 20-30  $\mu\text{m}$  y el tamaño normal de la belita entre 10-20  $\mu\text{m}$  [97]. En este caso se tienen alitas de un tamaño máximo en promedio de 18,6  $\mu\text{m}$  y belitas de un tamaño máximo en promedio de 9,2  $\mu\text{m}$ . Adicionalmente, en el análisis microscópico no se observa presencia de cal libre, lo que es congruente con los resultados de la **Tabla 3-6** en la que se reporta bajos contenidos de  $\text{CaO}_L$  correspondientes a 0,40%, 0,32% y 0,33% para las muestras E2, E6 y E8 respectivamente.

Por otro lado, los resultados de los ensayos E4, E7 y E12 (**Figura 3-16**, **Figura 3-18** y **Figura 3-20**) que corresponden a una temperatura de clinkerización de 1350 °C; el tamaño de los cristales es menor en comparación con los ensayos obtenidos a 1400 °C lo que es coherente puesto que el aumento de la temperatura favorece el crecimiento de los cristales [97].

En cuanto a la predominancia de la fase belita y que el tamaño de la alita sea inferior a 20  $\mu\text{m}$ ; este comportamiento se puede asociar a que posiblemente el tiempo de residencia en el horno no fue suficiente. Todos los ensayos se realizaron en un tiempo de residencia de 45 minutos, lo que según se reporta en algunas referencias consultadas [20], [21], [98], [99], es un tiempo suficiente. Sin embargo, la composición química de la harina puede influenciar sobre ello. Por ejemplo, se encuentran estudios en los que se indica que la presencia de elementos como sodio (Na), potasio (K) y azufre (S) influencia el proceso de clinkerización ya que pueden aumentar la viscosidad de la fase líquida en la reacción [100]–[103].

Además, se debe tener en cuenta que las tres formulaciones tienen un contenido de 0,76% de  $\text{SO}_3$  y de acuerdo con Gartner et al [104], harinas con un contenido entre 0,5% a 1,0% de  $\text{SO}_3$  hace que se establezca la fase belita, posiblemente inhibiendo la reacción de belita con  $\text{CaO}$  y en consecuencia disminuyendo la formación de alita [91].

En relación con la porosidad, se tiene en cuenta los criterios presentados por Rodríguez [75], donde una porosidad entre 10-20% se clasifica baja; entre 20-30% normal y por encima de 30% alta. En este orden de ideas, de acuerdo con la observación macroscópica del material, se evidencia alta porosidad. Dicha porosidad puede estar asociada con la granulometría de la harina, o temperatura y tiempo de clinkerización insuficientes.

Finalmente, se encuentra que en la totalidad de las muestras predomina la fase belita. Este tipo de clinker le da al cemento la característica de baja resistencia mecánica inicial, al presentarse una cinética de hidratación más lenta en comparación con el cemento portland ordinario (OPC); sin embargo, a mediano o largo plazo pueden alcanzar resistencias superiores al OPC [25], [98].



## 5. Conclusiones y recomendaciones

### 5.1 Conclusiones

- Los residuos estudiados presentan compatibilidad química con la harina tradicionalmente usada en la producción de clínker industrial. El conjunto de estos residuos, principalmente está compuesto por  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , con lo que fue posible preparar relaciones de mezcla incorporando 20-25% de lodo papelerero calcinado, 64-69% de CKD y 9-11% de ceniza de cascarilla de arroz; en consecuencia, y se sustituyó el 100% de las materias primas naturales utilizadas en la producción de clínker.
- En todas las relaciones de mezcla preparadas (F1, F2 y F3), se encontró que las condiciones de temperatura de clinkerización de 1350 °C y 1400 °C y un tiempo de residencia en el horno de 45 minutos, son apropiadas para obtener clínker belítico. Lo anterior se verificó con los resultados de DRX y el análisis microscópico; encontrándose predominantemente la formación de la fase belita.
- En cuanto al contenido de cal libre; el clínker obtenido a temperaturas de 1350 °C y 1400 °C, contiene  $\text{CaO}_L$  en porcentajes menores del 0,5%, con lo que se infiere que la relación de mezcla de los residuos fue apropiada.
- La falta de homogeneidad de la harina utilizada en uno de los ensayos, influyó sobre la distribución de las fases del clínker. En este caso se identificaron zonas de aglomeración de belita y zonas con alto contenido de fase intersticial y bajo desarrollo de los cristales.
- Desde el punto de vista del análisis de DRX, el incremento de la temperatura favorece la formación de la fase alita; sin embargo, predomina la fase belita, con lo que se espera alta resistencia mecánica a largo plazo y buena estabilidad química.
- En cuanto al tamaño y la forma de los cristales de alita, se podría inferir que el tiempo de residencia en el horno no fue suficiente para que la alita se desarrolle

completamente. Igualmente, se debe tener en cuenta la influencia de las proporciones de los óxidos alcalinos y el contenido de  $\text{SO}_3$  presente en las formulaciones, lo que puede provocar que disminuya la velocidad de las reacciones.

- Mediante la aplicación del modelo estadístico se identificaron las condiciones óptimas en las cuales se obtendría clínker con un contenido de  $\text{CaO}_L$  de 0,21%. Dichas condiciones corresponden a una temperatura de 1380 °C y LFS de 100 el cual se alcanza por medio de la formulación F2.

## 5.2 Recomendaciones

- Debido a que los residuos contienen trazas de diversos óxidos, es necesario realizar un buen control sobre el efecto que podrían tener en relación con la formación de la fase líquida. El exceso de la fase líquida puede ocasionar inconvenientes en el horno.
- Por condiciones de operatividad en el horno, fue necesario eliminar la materia orgánica presente en el lodo papelerero; sin embargo, se recomienda evaluar el potencial energético que puede aportar la materia orgánica presente en el lodo.
- Algunas de las muestras obtenidas presentan indicios de enfriamiento lento, por ello se sugiere emplear montajes de enfriamiento más eficientes.
- El modelo estadístico tiene en cuenta la influencia de las variables temperatura y relaciones de mezcla (asociadas con el LFS) sólo en términos de la variable de respuesta, la cual se estableció como  $\%\text{CaO}_L$  en el clínker. Por tanto, el óptimo encontrado no tiene en cuenta otros factores relevantes, como lo es la adecuada formación de las fases en el clínker. En consecuencia, el análisis de los resultados se complementó con lo encontrado en los análisis de DRX y el análisis microscópico.

## 6. Bibliografía

- [1] Superservicios and DNP, “Informe de Disposición Final de Residuos Sólidos – 2017,” 2017.
- [2] K. B. Najim, Z. S. Mahmud, and A. K. M. Atea, “Experimental investigation on using Cement Kiln Dust (CKD) as a cement replacement material in producing modified cement mortar,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 55, pp. 5–12, 2014.
- [3] ASOCEM, “Panorama mundial de la industria del cemento,” *Int. Cem. Rev. Banco Mund. y FMI*, 2016.
- [4] P. Kunal, R. Siddique, and A. Rajor, “Use of cement kiln dust in cement concrete and its leachate characteristics,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 61, pp. 59–68, 2012.
- [5] M. M. El-Attar, D. M. Sadek, and A. M. Salah, “Recycling of high volumes of cement kiln dust in bricks industry,” *J. Clean. Prod.*, vol. 143, pp. 506–515, 2017.
- [6] N. T. Abdel-Ghani, H. A. El-Sayed, and A. A. El-Habak, “Utilization of by-pass cement kiln dust and air-cooled blast-furnace steel slag in the production of some ‘green’ cement products,” *HBRC J.*, pp. 0–6, 2018.
- [7] P. Chaunsali and S. Peethamparan, “Influence of the composition of cement kiln dust on its interaction with fly ash and slag,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 54, pp. 106–113, 2013.
- [8] R. S. Iyer and J. A. Scott, “Power station fly ash - A review of value-added utilization outside of the construction industry,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 31, no. 3, pp. 217–228, 2001.
- [9] L. A. Fonseca Barrera, “Empleo de ceniza volante colombiana como material cementicio suplementario y sus efectos sobre la fijación de cloruros en concretos,” Universidad Nacional de Colombia, 2016.
- [10] M. García de Lomas, “Viabilidad científica, técnica y medioambiental del catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC) como material puzolánico,” Universidad Autónoma de Madrid, 2015.
- [11] J. Restrepo, O. Restrepo, and J. I. Tobón, “EFFECTS OF THE ADDITION OF METAKAOLIN IN PORTLAND CEMENT,” *DYNA - Portal Rev. UN*, vol. 73, no. 150,

- pp. 131–141, 2006.
- [12] W. Wang, Y. Meng, and D. Wang, “Effect of Rice Husk Ash on High-Temperature Mechanical Properties and Microstructure of Concrete,” vol. 66, pp. 157–164, 2017.
- [13] A. A. Ramezaniapour, M. Mahdi, and G. Ahmadibeni, “The Effect of Rice Husk Ash on Mechanical Properties and Durability of Sustainable Concretes,” *Int. J. Civ. Eng.*, vol. 7, no. 2, pp. 83–91, 2009.
- [14] M. Frías, I. Vegas, R. V. Villa, and R. García, “Recycling of Waste Paper Sludge in Cements : Characterization and Behavior of New Eco-Efficient Matrices,” *INTECH*, vol. II, pp. 301–318, 2011.
- [15] M. Frías, H. Savastano, E. Villar, M. I. Sánchez, D. Rojas, and S. Santos, “Cement & Concrete Composites Characterization and properties of blended cement matrices containing activated bamboo leaf wastes,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 34, pp. 1019–1023, 2012.
- [16] N. Fuentes, F. Oscar, and L. Vizcaino, “Residuos agroindustriales como adiciones en la elaboración de bloques de concreto no estructural,” *Cienc. E Ing. NEOGRANADINA*, vol. 25, no. 2, pp. 99–116, 2015.
- [17] P. Wo and G. Patentes, “Patentes Proceso para fabricar materiales de construcción a partir de residuos celulósicos,” pp. 1–7, 2016.
- [18] A. M. Quinchía, M. Valencia, and J. M. Giraldo, “Uso de lodos provenientes de la industria papelera en la elaboración de paneles prefabricados para la construcción,” *Rev. EIA*, vol. 8, pp. 9–19, 2007.
- [19] C. M. F. Vieira, R. M. Pinheiro, R. J. S. Rodriguez, V. S. Candido, and S. N. Monteiro, “Clay bricks added with effluent sludge from paper industry: Technical, economical and environmental benefits,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 132–133, pp. 753–759, 2016.
- [20] L. H. Buruberri, M. P. Seabra, and J. A. Labrincha, “Preparation of clinker from paper pulp industry wastes,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 286, pp. 252–260, 2015.
- [21] F. Puertas *et al.*, “Ceramic wastes as alternative raw materials for Portland cement clinker production,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 30, no. 9, pp. 798–805, 2008.
- [22] J. D. Zea-Garcia, I. Santacruz, M. A. G. Aranda, and A. G. De la Torre, “Alite-belite-ye’elimate cements: Effect of dopants on the clinker phase composition and properties,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 115, no. October 2018, pp. 192–202, 2019.
- [23] E. Gartner and H. Hirao, “A review of alternative approaches to the reduction of



- CO<sub>2</sub> emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 78, pp. 126–142, 2015.
- [24] I. García-Díaz, J. G. Palomo, and F. Puertas, “Belite cements obtained from ceramic wastes and the mineral pair CaF<sub>2</sub>/CaSO<sub>4</sub>,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 33, no. 10, pp. 1063–1070, 2011.
- [25] S. Martínez, “Valorización de lodos rojos residuales de la producción de aluminio para la fabricación de cementos belíticos,” in *CONAMA*, 2014.
- [26] International Energy Agency, “Cement Technology Roadmap 2009 Carbon emissions reductions up to 2050,” *World Business Council for Sustainable Development*. 2009.
- [27] N. Husillos Rodríguez, S. Martínez-Ramírez, and M. T. Blanco-Varela, “Activated carbon as an alternative fuel. Effect of carbon ash on cement clinkerization,” *J. Clean. Prod.*, vol. 119, pp. 50–58, 2016.
- [28] K. L. Lin, K. W. Lo, M. J. Hung, T. W. Cheng, and Y. M. Chang, “Recycling of spent catalyst and waste sludge from industry to substitute raw materials in the preparation of Portland cement clinker,” *Sustain. Environ. Res.*, vol. 27, no. 5, pp. 251–257, 2017.
- [29] H. Al-Dhamri and K. Melghit, “Use of alumina spent catalyst and RFCC wastes from petroleum refinery to substitute bauxite in the preparation of Portland clinker,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 179, no. 1–3, pp. 852–859, 2010.
- [30] F. Puertas, I. García-Díaz, M. Palacios, M. F. Gazulla, M. P. Gómez, and M. Orduña, “Clinkers and cements obtained from raw mix containing ceramic waste as a raw material. Characterization, hydration and leaching studies,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 32, no. 3, pp. 175–186, 2010.
- [31] “Superintendencia de Industria y Comercio.” [Online]. Available: [http://www.sic.gov.co/recursos\\_user/documentos/Resolucion\\_69518\\_del\\_24\\_de\\_agosto.pdf](http://www.sic.gov.co/recursos_user/documentos/Resolucion_69518_del_24_de_agosto.pdf). [Accessed: 06-Feb-2016].
- [32] “Manual de procesos PP7.” Grupo Familia, Cajicá, 2013.
- [33] M. Barroso, “Pretratamiento de biomasa celulósica para la obtención de etanol en el marco de una biorrefinería,” Universidad Politécnica de Madrid, 2010.
- [34] X. Guo, S. Zhang, and X. quan Shan, “Adsorption of metal ions on lignin,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 151, no. 1, pp. 134–142, 2008.
- [35] “Fabricación de papel.” [Online]. Available:

- <http://academica.mx/#/blog/editar/fabricacion-del-papel>. [Accessed: 09-Mar-2016].
- [36] J. I. Tobón, "Rellenos Industriales Minerales." Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2004.
- [37] S. Kappa, "Informe Anual," Cali, 2017.
- [38] Corporativo Familia, "Informe de Sostenibilidad," 2017.
- [39] Angeles Blanco, "Alternativas de tratamiento de residuos de la industria papelera." Foro de Ciencia y Tecnología Madrid, pp. 1–22, 2008.
- [40] N.-E. El Mansouri, "Despolimerización de lignina para su aprovechamiento en adhesivos para producir tableros de partículas," Univeritat Rovira I Virgil, 2006.
- [41] N. Supanchaiyamat, K. Jetsrisuparb, J. T. N. Knijnenburg, D. C. W. Tsang, and A. J. Hunt, "Lignin materials for adsorption: Current trend, perspectives and opportunities," *Bioresour. Technol.*, vol. 272, no. September 2018, pp. 570–581, 2018.
- [42] H. Chen, X. Qu, N. Liu, S. Wang, X. Chen, and S. Liu, "Study of the adsorption process of heavy metals cations on Kraft lignin," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 139, pp. 248–258, 2018.
- [43] J. H. Ramírez and M. K. Enríquez, "Remoción de plomo (II) usando lignina obtenida a partir del procesamiento del seudotallo de plátano," *Acta Agron.*, vol. 64, no. 3, pp. 209–213, 2015.
- [44] I. Piña, F. Ysambertt, M. Arias, J. Chirinos, and M. Castillo, "Capacidad antioxidante de la lignina extraída del licor negro en polietileno de baja densidad," *Rev. Iberoam. Polímeros*, vol. 12, no. 4, pp. 216–226, 2011.
- [45] B. Ahmadi and W. Al-Khaja, "Utilization of paper waste sludge in the building construction industry," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 32, no. 2, pp. 105–113, 2001.
- [46] H. Wu, B. Huang, X. Shu, and J. Yin, "Utilization of solid wastes/byproducts from paper mills in Controlled Low Strength Material (CLSM)," *Constr. Build. Mater.*, vol. 118, pp. 155–163, 2016.
- [47] I. Martínez-Lage *et al.*, "Concretes and mortars with waste paper industry: Biomass ash and dregs," *J. Environ. Manage.*, vol. 181, pp. 863–873, 2016.
- [48] A. R. Pasandín, I. Pérez, A. Ramírez, and M. M. Cano, "Moisture damage resistance of hot-mix asphalt made with paper industry wastes as filler," *J. Clean. Prod.*, vol. 112, pp. 853–862, 2016.
- [49] FAO, "Seguimiento del Mercado del Arroz (SMA)," 2018. [Online]. Available: <http://www.fao.org/economic/est/publicaciones/publicaciones-sobre-el->

- arroz/seguimiento-del-mercado-del-arroz-sma/es/. [Accessed: 06-Feb-2019].
- [50] C. Espinal, H. Martínez, and X. Acevedo, “Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural Observatorio Agrocadenas Colombia Documento de Trabajo No . 52,” 2005.
- [51] CORTOLIMA, “Plan de Gestión Ambiental Regional del Tolima 2013-2023,” 2013.
- [52] Y. Piñeros, Á. Otálvaro, W. Cortés, J. Proaños, and G. Velasco, *Aplicación de tecnologías para el aprovechamiento de la cascarilla de arroz*. Universidad Jorge Tadeo Lozano, 2011.
- [53] D. Quiceno and M. Mosquera, “Alternativas Tecnológicas para el uso de la cascarilla de arroz como combustible,” Universidad Autónoma de Occidente, 2010.
- [54] A. Prada and C. E. Cortés, “La descomposición térmica de la cascarilla de arroz : UNA ALTERNATIVA DE APROVECHAMIENTO INTEGRAL,” *Rev. Orinoquia*, vol. 3, no. 1, pp. 155–170, 2010.
- [55] Fedearroz, “Fedearroz,” *Federación Nacional de arroceros*, 2018. [Online]. Available: [http://www.fedearroz.com.co/new/apr\\_public.php](http://www.fedearroz.com.co/new/apr_public.php). [Accessed: 06-Feb-2019].
- [56] M. Novoa, L. Becerra, and M. Vásquez, “La ceniza de cascarilla de arroz y su efecto en adhesivos tipo mortero,” *Univ. Libr.*, 2016.
- [57] A. Mafla, “Uso de la cascarilla de arroz como material alternativo en la construcción,” *Inven. Uniminuto*, no. 6, pp. 74–78, 2009.
- [58] ARGOS, “Reporte Integrado 2015,” 2016.
- [59] CEMEX, “Soluciones en Concreto para un Futuro Sostenible,” 2015.
- [60] ISC, “Selección y uso de materias primas y combustibles en el proceso de producción del cemento,” *WBCSD*, pp. 1–45, 2005.
- [61] Oficemen, “Hoja de Ruta de la industria del cemento para la reducción de emisiones de carbono a 2050,” *Ministerio de Energía*. Agrupación de fabricantes del cemento de España, p. 25, 2015.
- [62] D. A. Moreno, “Análisis de la variación de saturación de cal en el clínker respecto a la harina de alimentación en un horno de una empresa cementera de Ecuador,” Universidad de las Américas, 2015.
- [63] J. I. Tobón and R. Kazes Gómez, “Behavior of Portland cement blended with limestones of different purity degrees | Desempeño del cemento Pórtland adicionado con calizas de diferentes grados de pureza,” *DYNA*, vol. 75, no. 156, pp. 177–184, 2008.

- [64] E. Parra, "Gestión de actividades para el mejoramiento de la eficiencia operacional de la mina de caliza de Santa Ana - Cementos Argos," Universidad Pedagógica y Tecnológica, 2015.
- [65] *La Caliza en Colombia. Geología, recursos, calidad y potencial*, 31st ed. Servicio Geológico Colombiano, 2012.
- [66] M. Rautureau, C. de S. F. Gomes, N. Liewig, and M. Katouzian-Safadi, *Clay and Clay Mineral Definition*. Springer, 2017.
- [67] W. H. Duda, *Manual Tecnológico del cemento*. Barcelona, España: Editores técnicos asociados, 1977.
- [68] M. F. Díaz, "Estudio del efecto conjunto de la Fluorita y el Yeso como mineralizadores en la fabricación de cemento Portland I," pp. 1–78, 2012.
- [69] J. I. Batthy, *Innovations in Portland Cement Manufacturing*. Portland Cement Association, 2004.
- [70] C. G. López, "Estudio de aditivos aluminosos en el clínker y propiedades del cemento Portland," Universidad de Nuevo León, 2000.
- [71] J. Vargas, "Evaluación Comparativa de la quemabilidad de harina cruda preparada con materiales de zona de contacto de capas geológicas para la fabricación de clínker en la manufactura de cemento," Universidad San Carlos de Guatemala, 2010.
- [72] F. Blanco, "Cementos/Modulos Saturación En Cal."
- [73] M. de los Á. Gómez de la Torre, "Estudio de cementos y materiales relacionados por el método de Rietveld," Universidad de Málaga, 2003.
- [74] C. Lawrence, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4th Editio. 2003.
- [75] L. F. Rodríguez, "Aplicación de la microscopia óptica en la industria del cemento," Medellín, 2008.
- [76] Matías Polzinetti, "Materiales componentes del hormigón." Instituto del Cemento Portland Argentino, San Fernando del valle de Catamarca, 2016.
- [77] J. Tobón and F. López, "Replanteamiento de las ecuaciones de Bogue en el cálculo mineralógico del clinker para una cementera colombiana," *DYNA - Portal Rev. UN*, vol. 153, pp. 53–60, 2007.
- [78] "Smurfit Kappa - Ubicación planta producción." [Online]. Available: <https://www.smurfitkappa.com/vHome/co/AboutUs/WhereWeAre/Paginas/Default.aspx>. [Accessed: 11-Feb-2017].
- [79] "Kymberly Planta de Producción. Barbosa, Antioquia." [Online]. Available:

- <https://www.kcprofessional.com.co/acerca-de-nosotros>. [Accessed: 11-Feb-2017].
- [80] “Plantas Grupo Familia.” [Online]. Available:  
<http://www.grupofamilia.com.co/es/grupo/Paginas/presencia-internacional.aspx>.  
[Accessed: 11-Feb-2017].
- [81] “Nuestras Plantas | Holcim Colombia S.A.” [Online]. Available:  
<https://www.holcim.com.co/nuestra-empresa/localizacion-plantas>. [Accessed: 11-Feb-2017].
- [82] A. M. Zambrano, “Aproximación conceptual al análisis térmico y sus principales aplicaciones,” Universidad Nacional de Colombia, 2014.
- [83] Y. Granados, “Importancia de los ensayos TGA y DSC en el estudio de las propiedades térmicas de mezclas asfálticas,” Universidad Distrital Francisco José de Caldas, 2015.
- [84] “Calorimetría diferencial de barrido (DSC) - METTLER TOLEDO.” [Online]. Available:  
[https://www.mt.com/es/es/home/products/Laboratory\\_Analytics\\_Browse/TA\\_Family\\_Browse/DSC.html](https://www.mt.com/es/es/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/DSC.html). [Accessed: 11-Feb-2017].
- [85] D. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, 5TH ed. JOHN WILEY & SONS, INC, 2001.
- [86] ASTM C 311, “Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete,” *Annu. B. ASTM Stand.*, pp. 1–11, 2017.
- [87] A. Subaşı and M. Emiroğlu, “Effect of metakaolin substitution on physical, mechanical and hydration process of White Portland cement,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 95, pp. 257–268, 2015.
- [88] W. Kunther, Z. Dai, and J. Skibsted, “Thermodynamic modeling of hydrated white Portland cement-metakaolin-limestone blends utilizing hydration kinetics from <sup>29</sup>Si MAS NMR spectroscopy,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 86, pp. 29–41, 2016.
- [89] S. Hidalgo, “Caracterización Mineralógica de arcillas,” *Bibl. Digit. UNAL*, pp. 50–85, 2015.
- [90] W. Kurdowski, *Cement and Concrete Chemistry*. New York: Springer, 2014.
- [91] X. Li, W. Xu, S. Wang, M. Tang, and X. Shen, “Effect of SO<sub>3</sub> and MgO on Portland cement clinker: Formation of clinker phases and alite polymorphism,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 58, pp. 182–192, 2014.

- [92] M. De Schepper, P. Van den Heede, E. C. Arvaniti, K. De Buysser, I. Van Driessche, and N. De Belie, "Sulfates in Completely Recyclable Concrete and the effect of  $\text{CaSO}_4$  on the clinker mineralogy," *Constr. Build. Mater.*, vol. 137, pp. 300–306, 2017.
- [93] M. Ramírez, "Estudio de la cristalquímica y cuantificación por difracción de rayos x en materiales tipo hidrotalcita procedentes de la química del cemento," Universidad Autónoma de Madrid, 2016.
- [94] "ASTM C150/C150M Standard Specification for Portland Cement." American Society for Testing and Materials, pp. 1–14, 2016.
- [95] A. M. Castañón, S. García, and F. Gómez, "Rietveld a research of the mineralogy phases of clinker in a spanish cement using the method of rietveld," *DYNA - Portal Rev. UN*, vol. 173, pp. 41–47, 2012.
- [96] D. Jaramillo, "Desarrollo de un protocolo para la aplicación del método de Rietveld y del estándar interno en la caracterización de materiales cerámicos con contenido de amorfos," Universidad EAFIT, 2015.
- [97] D. Campbell, *Microscopical Examination and Interpretation of Portland Cement and Clinker*, Second Edi. United States of America, 1999.
- [98] I. García-Díaz, J. G. Palomo, and F. Puertas, "Belite cements obtained from ceramic wastes and the mineral pair  $\text{CaF}_2/\text{CaSO}_4$ ," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 33, no. 10, pp. 1063–1070, 2011.
- [99] O. I. Restrepo, "Efectos de algunas adiciones minerales colombianas en la fabricación del clínker para cemento pórtland I," Universidad Nacional de Colombia, 2006.
- [100] L. Huang, W. Song, H. Li, H. Zhang, and Z. Yang, "Effects of apththalite on the formation of clinker minerals and hydration properties," *Constr. Build. Mater.*, vol. 183, pp. 275–282, 2018.
- [101] S. A. Abo-El-Enein, M. Heikal, M. S. Amin, and H. H. Negm, "Reactivity of dealuminated kaolin and burnt kaolin using cement kiln dust or hydrated lime as activators," *Constr. Build. Mater.*, vol. 47, pp. 1451–1460, 2013.
- [102] K. Kolovos, P. Loutsi, S. Tsivilis, and G. Kakali, "The effect of foreign ions on the reactivity of the  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  system: Part I. Anions," *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 3, pp. 425–429, 2001.
- [103] K. Kolovos, P. Loutsi, S. Tsivilis, and G. Kakali, "The effect of foreign ions on the reactivity of the  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  system: Part II. Cations," *Cem. Concr.*

*Res.*, vol. 32, no. 3, pp. 463–469, 2002.

- [104] E. Gartner and T. Sui, “Alternative cement clinkers,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 114, pp. 27–39, 2018.